

THÈSE

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Jean Paul PRADÈRE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

THIOPYRANNES ET DIHYDRO-3,4 2H-THIOPYRANNES A GROUPEMENTS FONCTIONNELS.

Soutenue le 6 décembre 1974 devant la Commission d'examen :

Mme M. MARTIN, Président

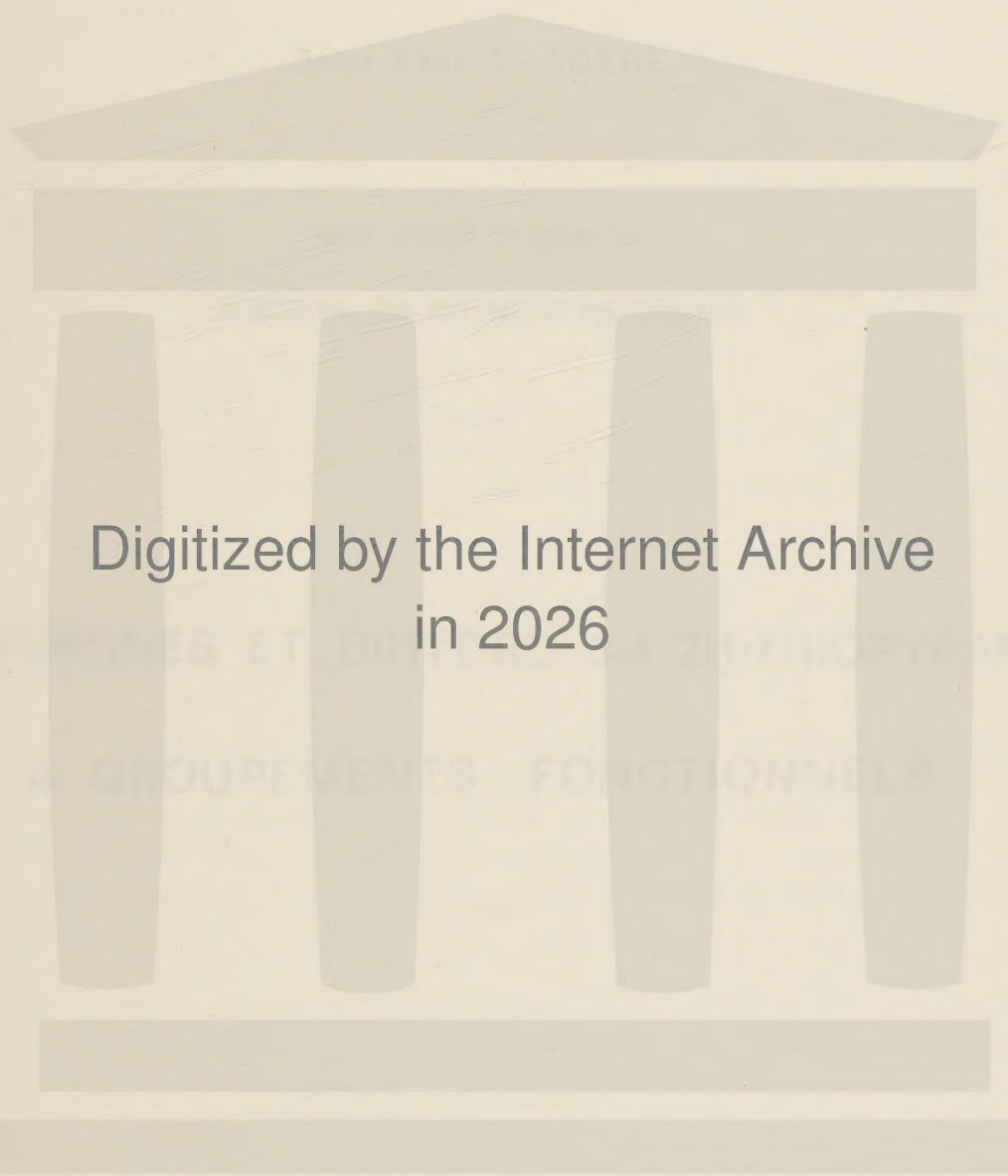
MM. J. GORÉ
J.P. ROGGERO } Examineurs
H. QUINIOU }

THÈSE

présentée à l'UNIVERSITÉ DE CHARGES DE TRAVAIL ET DE RECHERCHE

par

JEAN-PAUL TROGNE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PROCESSES ET OUTILS DE LA ZH-THOPIENNES
GROUPEMENTS FONCTIONNELS

UNIVERSITÉ DE CHARGES DE TRAVAIL ET DE RECHERCHE

Reçu le 12 MARS 1974 - Présenté

MM. J. TROGNE

LA THÈSE A ÉTÉ DÉPOSÉE

https://archive.org/details/IA41555016_0023

THÈSE

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Jean Paul PRADÈRE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

THIOPYRANNES ET DIHYDRO-3,4 2H-THIOPYRANNES A GROUPEMENTS FONCTIONNELS.

Soutenue le 6 décembre 1974 devant la Commission d'examen :

Mme M. MARTIN, Président

MM. J. GORÉ
J.P. ROGGERO } Examineurs
H. QUINIOU }

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique II de l'U.E.R. de Chimie de l'Université de NANTES, sous la direction de Monsieur le Professeur H. QUINIOU. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches et pour la bienveillance avec laquelle il m'a toujours conseillé.

Je prie Madame MARTIN, Professeur à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de NANTES, de croire à ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse et m'avoir fait bénéficier de ses conseils au cours de cette étude.

J'exprime mes remerciements à M. le Professeur J. GORE, de l'Université Claude Bernard - LYON I, et à M. le Professeur J.P. ROGGERO, du Centre Universitaire d'AVIGNON, qui ont bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été effectués au Laboratoire de M. le Professeur G. MARTIN et les spectres infra-rouges réalisés dans le Laboratoire de M. le Professeur Y. GRAFF. Les mesures des moments dipolaires et les spectres de masse ont été enregistrés respectivement dans les Laboratoires de M. le Professeur CHABANEL et de M. le Professeur CARRIE. Qu'ils soient assurés de mes remerciements.

Qu'il me soit permis de mentionner ici les chercheurs et le personnel des différents services pour leur aide amicale, en particulier mes camarades du Laboratoire de Chimie Organique Physique pour nos fructueuses discussions.

TABLE DES MATIERES

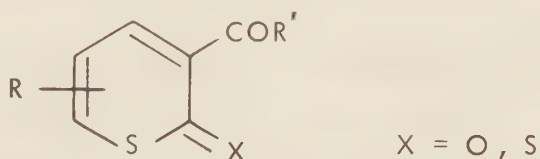
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE	
ACYL-3 ARYL-6 2H-THIOPYRANNETHIONES-2	5
1 - Confirmation de la structure des acyl-3 2H-thiopyrannethiones-2	8
2 - Acyl-3 aryl-6 2H-thiopyrannethiones-2 obtenues par réaction de dithioacides β -carbonylés sur les β -chlorovinylaldéhydes	9
APPENDICE	18
1 - Synthèse : diphényl-1,4 butène-3 one-1 obtenue par réarran- gement.....	18
2 - Synthèse univoque de la trans-diphényl-1,4 butène-3 one-1	20
3 - Spectres de résonance magnétique nucléaire.....	23
PARTIE EXPERIMENTALE	25
DEUXIEME PARTIE	
REACTIONS DES MAGNESIENS SUR LES VINYLOGUES DE THIOAMIDES	39
1 - Introduction.....	39
2 - Structure du composé bleu 1	41
3 - Epimérisation du composé bleu.....	48
PARTIE EXPERIMENTALE	50
TROISIEME PARTIE	
INTRODUCTION	55
CHAPITRE I - ACTION DES DIENOPHILES LINEAIRES SUR LES VINY- LOGUES DE THIOAMIDES ET DE DITHIOCARBAMATES...	57
1 - Etude de la réaction.....	58
2 - Structure des produits obtenus	60
3 - Propriétés chimiques des 2H-thiopyrannes substitués	65
CHAPITRE II - SPECTROMETRIE DE MASSE DE DERIVES THIOPYRAN- NIQUES	89
1 - Introduction.....	89
2 - N,N-diéthylamino-4 (p)-mét hoxypényl-6 dihydro-3,4 2H-thiopyrannes substitués par les groupements CN et CONH ₂	90

3 – 2H-thiopyrannes substitués.....	93
4 – Perchlorates de thiopyrylium substitués.....	103
CHAPITRE III – ACTION DES DIENOPHILES CYCLIQUES SUR LES VINYL- LOGUES DE THIOAMIDES ET DE DITHIOCARBAMATES...	109
1 – Introduction	109
2 – Action des vinylogues de dithiocarbamates sur la N-phényl- maléimide.....	109
3 – Action des vinylogues de thioamides et de dithiocarbamates sur des cyclopenténones substituées.....	110
4 – Action des vinylogues de thioamides sur les γ -lactones subs- tituées	113
PARTIE EXPERIMENTALE	121
CONCLUSION.....	143
METHODES DE MESURE.....	147
BIBLIOGRAPHIE	149
INDEX	153

■■■■■■■■■■

INTRODUCTION

L'intérêt porté par les chercheurs du Laboratoire aux cycles thiopyraniques et dérivés date d'une réaction effectuée par F. Clesse et publiée en 1969 (1). La réaction fournit des acyl-3 2H-thiopyrannethiones-2 et permet d'accéder, par "oxydation" du soufre exocyclique, aux thiopyrannones correspondantes.



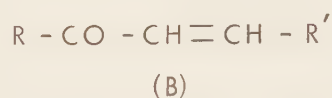
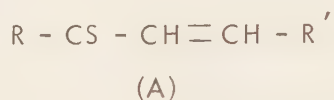
Acyl-3 2H-thiopyrannones (thiones)-2

Il semble que les premières synthèses de cycles 2H-thiopyrannones (thiones)-2 comportant des groupements fonctionnels en position 3 (groupement ester) remontent à 1965 (2). A partir de 1969 apparaissent des cyano-3 2H-thiopyrannones (3).

Les travaux portant sur la synthèse des mêmes cycles comportant des groupements fonctionnels dans les positions autres que 3 sont rares (4, 5).

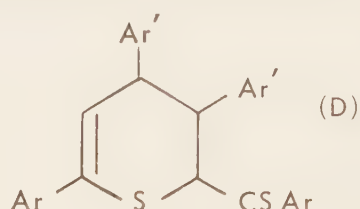
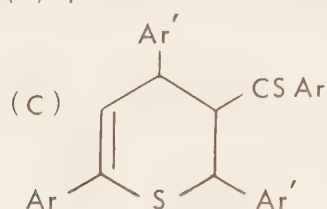
La première partie de notre travail est une contribution à l'étude des acyl-3 2H-thiopyrannones (thiones)-2. Nous avons confirmé par une synthèse démonstrative la structure attribuée par F. Clesse et d'autre part mis au point une autre méthode d'accès à ces composés faisant intervenir l'action de β -chlorovinylaldéhydes sur les dithioacides β -carbonylés.

La deuxième partie de notre travail a eu plusieurs motivations successives. Si les thiocétones α, β -éthyléniques cycléniques sont connues, on n'a toujours pas isolé de thiocétones éthyléniques (A) ouvertes (*) :



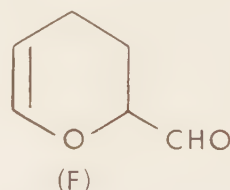
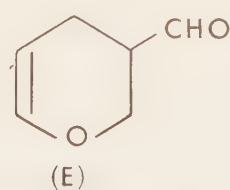
On sait que l'action des magnésiens sur les vinylogues d'amides $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}=\text{CH} - \text{N} <$ conduit aux cétones α, β -éthyléniques (B). Il était donc intéressant d'opposer les magnésiens aux vinylogues de thioamides.

Malgré la douceur relative des conditions expérimentales, les espoirs d'isolement des thiocétones éthyléniques ont été déçus. On verra que les composés isolés correspondent en réalité aux dimères : thioaroyl-3 dihydro-3,4 thiopyrannes (C) provenant d'une autocondensation Diels-Alder.



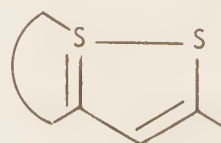
Thioaroyl-3 dihydro-3,4 thiopyrannes

Toutefois, l'étude des structures obtenues s'avère intéressante notamment en ce qui concerne le sens de l'addition. On sait que la dimérisation de l'acroléine n'a permis d'isoler que le composé de structure (F).

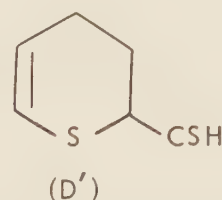
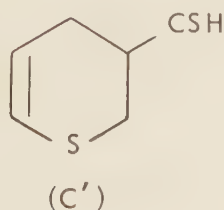


(*) Les composés du type ne sont pas de véritables thiocétones.

Leurs propriétés spectroscopiques et leurs propriétés chimiques sont en meilleur accord avec une contribution cyclique majoritaire :

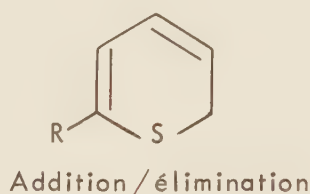
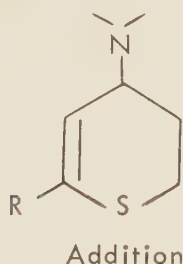


Les calculs d'interactions d'orbitales selon Hückel prédisent les deux composés alors que les calculs SCF donnent l'orientation correcte. En cours de travail, nous avons échangé des informations avec le Professeur N'Guyen Trong Anh (*). Avant notre expérimentation, le Professeur N'Guyen, relativement à la dimérisation des thioacroléine et thiochalcone (hypothétiques) penchait pour une condensation de même sens que l'acroléine (**)(D').



Récemment, l'auteur a repris les calculs en CNDO/2 et, en tenant explicitement compte des intégrales de recouvrement, prédit cette fois (C)-(C') comme produits majoritaires et (D)-(D') comme produits minoritaires (***).

Dans une troisième partie, nous aborderons d'abord (Chapitre I) l'action des diénophiles linéaires sur les vinylogues de thioamides $R-CS-CH=CH-N<$ et de dithiocarbamates $CH_3S-CS-C(Ar)=CH-N<$. Nous obtiendrons selon les cas des composés d'addition simple ou des composés d'addition/élimination.



Nous étudierons l'influence de la température et des substituants sur la nature des composés isolés puis l'influence des substituants sur la vitesse de réaction.

Le sens de l'addition sera à la fois étudié du point de vue théorique par la théorie des perturbations de Klopman et par RMN qui permettra d'établir en même temps les dispositions relatives des divers substituants.

(*) L'auteur remercie vivement le Professeur N'Guyen Trong Anh de son amabilité.

(**) Lettre du 4 Janvier 1973

(***) " du 15 Février 1974

Quelques problèmes conformationnels seront ensuite envisagés en considérant des moments dipolaires calculés et expérimentaux.

Les propriétés chimiques des 2H-thiopyrannes substitués seront ensuite examinées avec, dans l'ordre, les propriétés liées à la mobilité des substituants en α du soufre, puis la réactivité des groupements en position 3.

Le chapitre II de cette troisième partie décrira la spectrométrie de masse des dérivés thiopyranniques.

Enfin (chapitre III), nous étendrons la réaction Diels-Alder de nos vinylogues à quelques diénophiles cycliques.

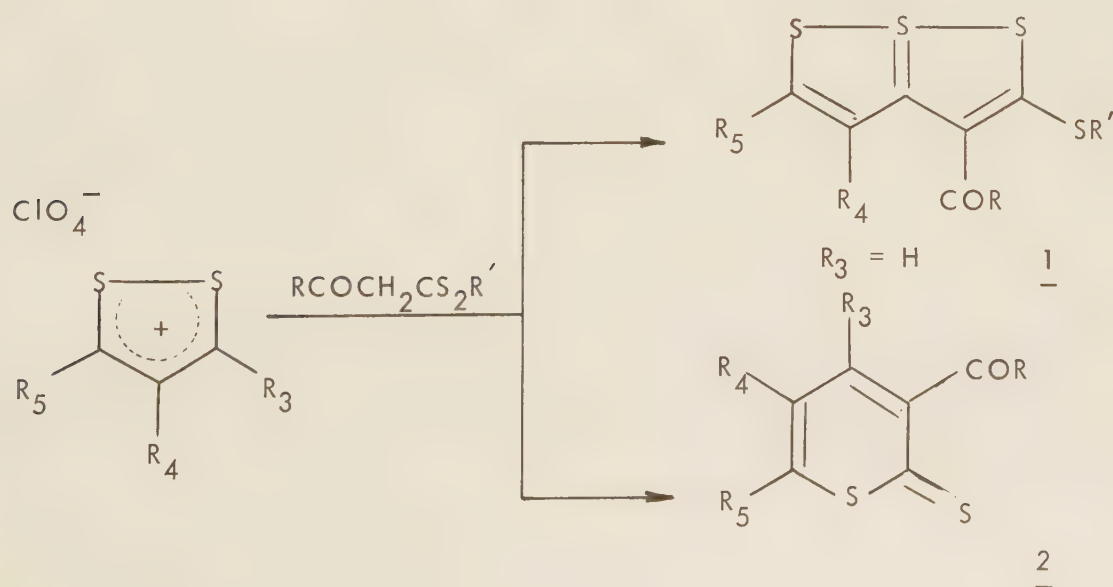
■■■■■■■

PREMIERE PARTIE

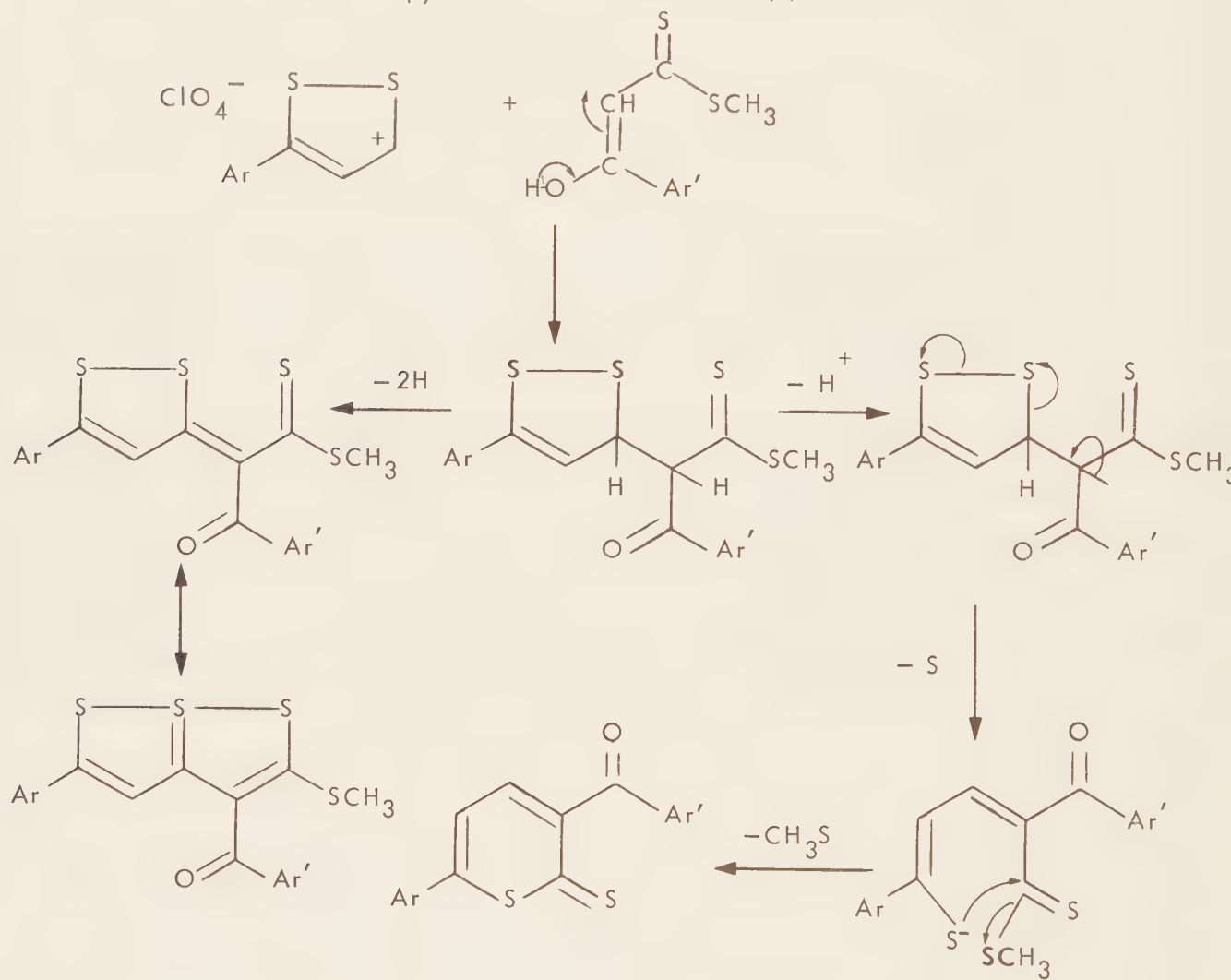
ACYL-3 ARYL-6 2H-THIOPYRANNETHIONES-2

Devant les tentatives infructueuses d'acylation directe des α -dithiopyrones, en raison de la désactivation de ces cycles par les acides de Lewis, différentes méthodes de synthèse indirectes de ces composés ont été essayées au laboratoire.

F. Clesse (1) a obtenu des acyl-3 α -dithiopyrones substituées en opposant des sels d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium et des aroyldithioacétates de méthyle. L'évolution de la réaction dépend de la basicité du milieu réactionnel. En milieu neutre l'acyl-3 aryl-5 méthylthio-2 trithia-1,6, 6a λ^{IV} pentalène (1) se forme préférentiellement. En opérant dans la pyridine, on peut infléchir le cours de la réaction et obtenir exclusivement l'acyl-3 aryl-6 2H-thiopyrannethione-2 (2) avec de bons rendements.



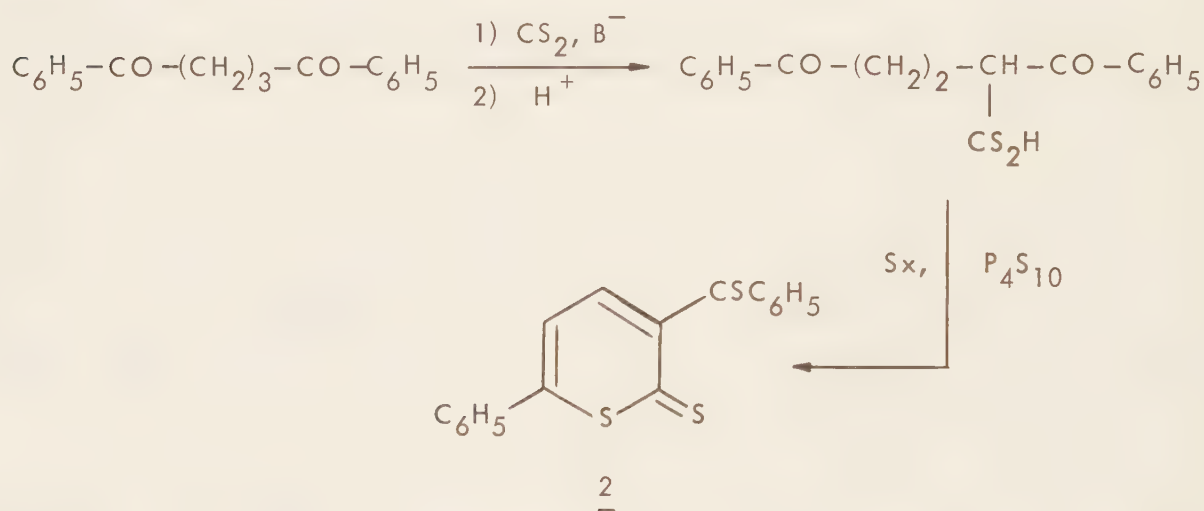
Nous relatons ci-après le mécanisme probable proposé pour cette réaction. Du fait du caractère oxydant des sels de dithiole-1,2 ylium (6) en milieu neutre, le composé intermédiaire conduit au trithiapentalène. La réaction évoluerait dans l'autre sens, par déprotonation du composé intermédiaire en milieu basique. Cette déprotonation serait suivie d'ouverture du cycle dithiolique, de la perte d'un atome de soufre et finalement d'une transestérification intramoléculaire. L'élimination du groupement méthylthio fournit alors la 2H-thiopyrannethione-2 substituée (*).



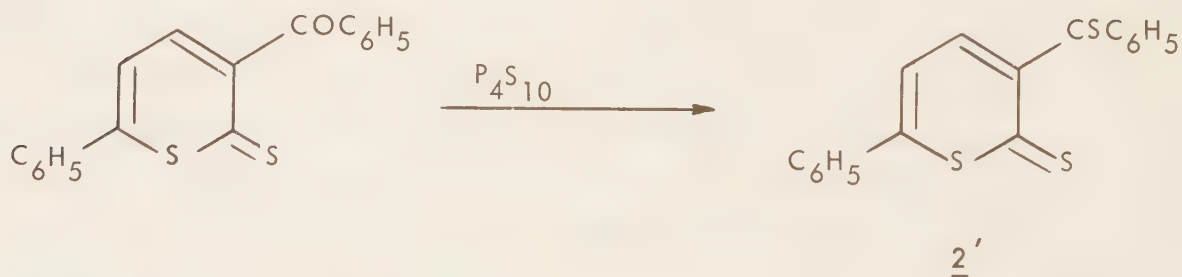
(*) Conformément à la nomenclature systématique, les α -dithiopyrones sont appelées 2H-thiopyrannethiones-2.

1 - CONFIRMATION DE LA STRUCTURE DES ACYL-3 2H-THIOPYRANNETHIONES-2

La condensation de sulfure de carbone sur la diphenyl-1,5 pentanedione-1,5 en présence de tertioamylate de sodium, suivant Thuillier-Vialle (8, 9), conduit, après acidification, au dithioacide dicétonique correspondant. Le traitement de ce dernier composé par un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore, entraîne la conversion des fonctions carbonylées en groupements thiocarbonylés, conversion accompagnée de déshydrogénation et de cyclisation :



La benzoyl-3 α -dithiopyrone présumée, obtenue par F. Clesse, a été aussi sulfurée par le pentasulfure de phosphore :



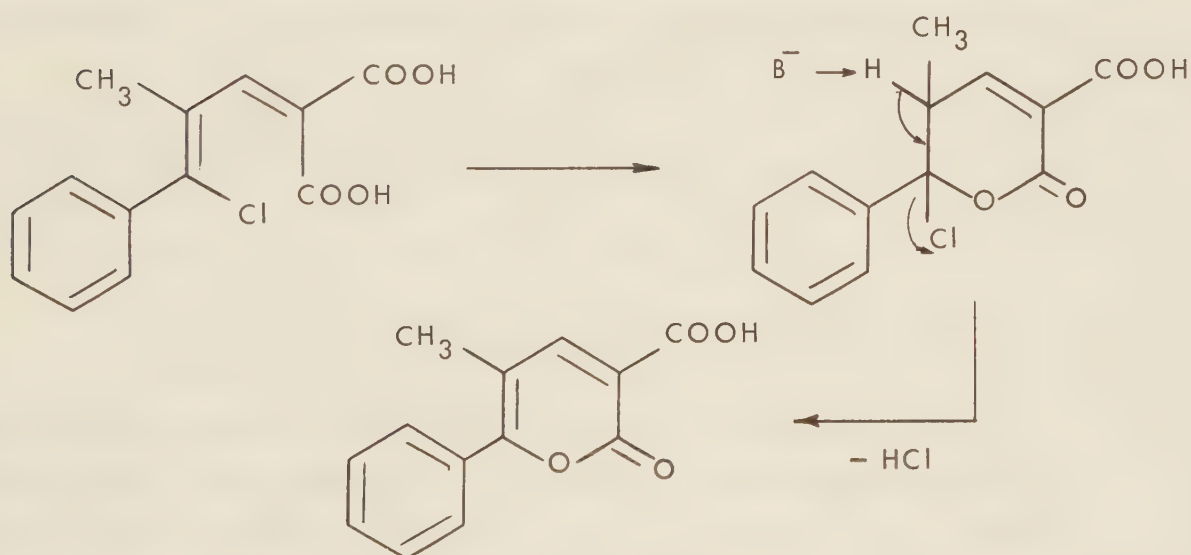
Les composés 2 et 2' fondent tous deux à 130°. Nous avons vérifié l'identité de leurs spectres I.R.

2 - ACYL-3 ARYL-6 2H-THIOPYRANNETHIONES-2 OBTENUES PAR REACTION DE DITHIOACIDES β -CARBONYLES SUR DES β -CHLOROVINYLLALDEHYDES

2.1 - Synthèse d'acyl-3 aryl-6 2H-thiopyrannethiones-2

La réaction précédente a permis de confirmer la structure d'acyl-3 2H-thiopyrannethione de composés obtenus par ailleurs, mais les rendements extrêmement faibles en limitent l'intérêt. Les réactions ci-après visent donc à élargir le champ des méthodes de préparation des acyl-3 α -dithiopyrones, avec en perspective l'amélioration des rendements.

Molho et Giraud (10) ont décrit la condensation de β -chlorovinylaldehydes sur l'acide malonique : l'addition du groupement carbonyle sur la double liaison portant le chlore, suivie de l'élimination de ce dernier sous forme d'acide chlorhydrique, conduit à la formation d'acides pyrannone-2 carboxyliques-3

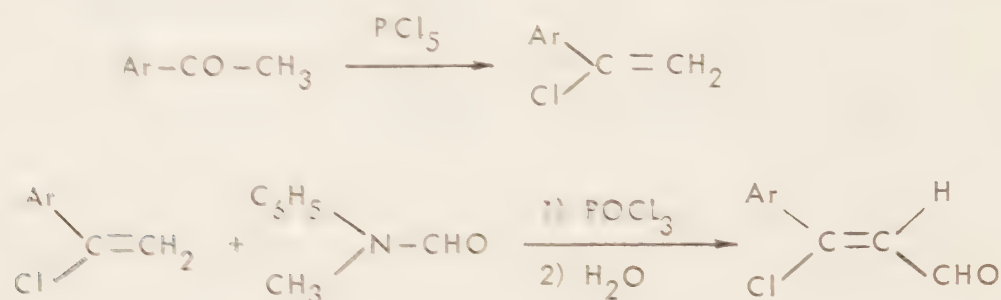


Après la parution de notre Note Préliminaire(7), nous avons eu connaissance d'un travail de Scheithauer et Mayer (3) . Ces auteurs ont fait réagir des β -chlorovinylaldehydes et des β -chlorovinylcétones sur l'acide dithioacétique, l'acide dithio-propanoïque et l'acide phényldithioacétique : il en résulte des α -dithiopyrones.

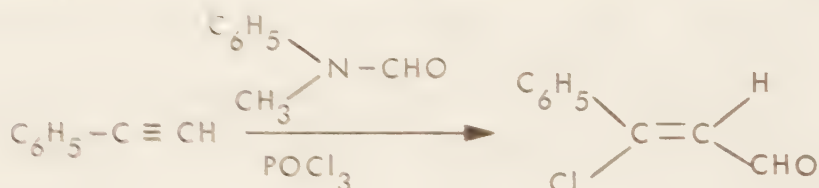
Nous décrirons une réaction analogue à partir des dithioacides β -carbonylés.

2.1.1. Aryl-3 chloro-3 propénals

Les aryl-3 chloro-3 propénals ont été obtenus selon les indications de Vo Quang Yen (11): action du pentachlorure de phosphore sur l'arylméthylcétone, puis formylation selon Vilsmeier-Haack de l'aryl-1 chloro-1 éthylène résultant :

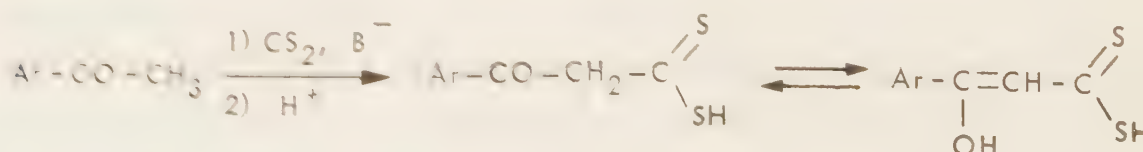


Le chloro-3 phényl-3 propenal a aussi été obtenu par chloroformylation directe du phénylacétylène dans les conditions de la réaction de Vilsmeier (12)



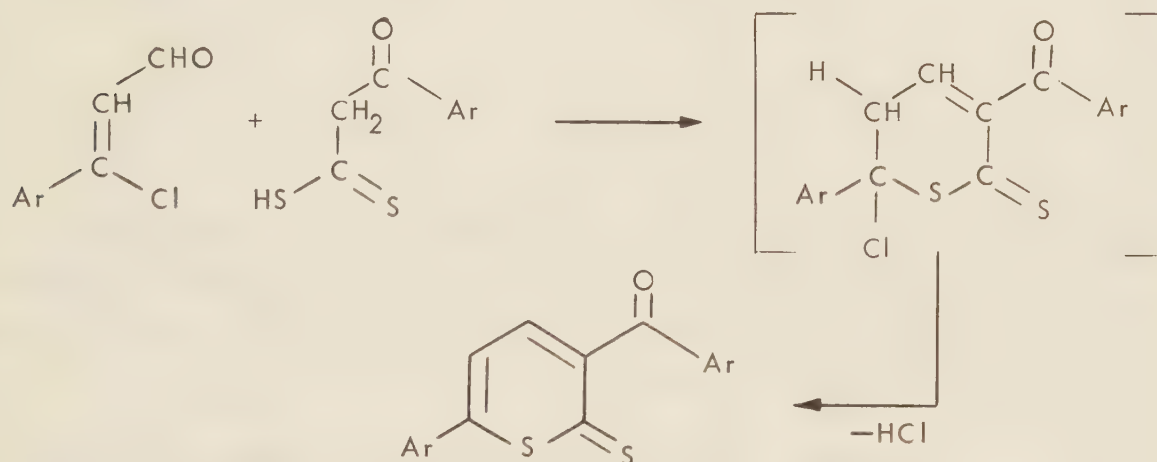
2.1.2. Acides aryl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioïques

La condensation de sulfure de carbone sur les arylméthylcétones en présence de tertioamylate de sodium conduit avec de bons rendements aux dithioacides β -carbonylés. Il a été montré que la forme tautomère énolée sur l'oxygène est prépondérante (13) :



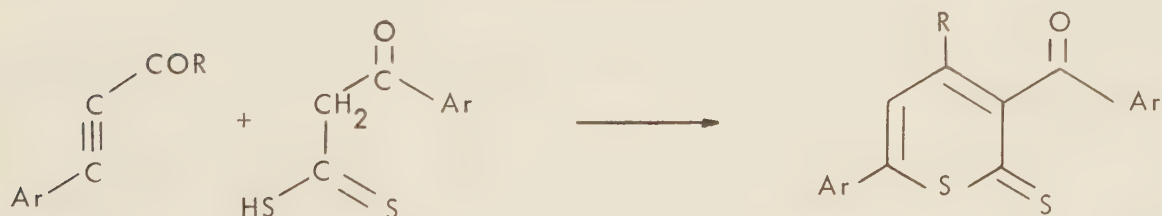
2.1.3. Acyl-3 aryl-6 2H-thiopyrannethiones-2

La réaction des dithioacides β -carbonylés avec les aryl-3 chloro-3 propénals, en présence de pyridine, fournit les acyl-3 aryl-6 2H-thiopyrannethiones-2. La condensation du groupement méthylène sur le carbonyle est vraisemblablement accompagnée de l'addition du groupement SH sur la liaison éthylénique du propénal avec élimination ultérieure de HCl.



La description de cette réaction se terminant par une élimination est arbitraire, bien qu'elle ne précise pas l'ordre de la crotonisation et de l'addition préalables. L'ordre : addition, élimination, crotonisation, peut aussi être envisagé.

Guenec a mis en œuvre les réactions suivantes :



La possibilité d'obtenir les 2H-thiopyrannethiones-2 à partir des cétones acétyléniques est ainsi établie. Néanmoins, en ce qui nous concerne, l'élimination de HCl sur le chloropropénal, préalablement à la crotonisation et à l'addition, est fortement improbable en présence d'une base faible comme la pyridine. On sait qu'habi-

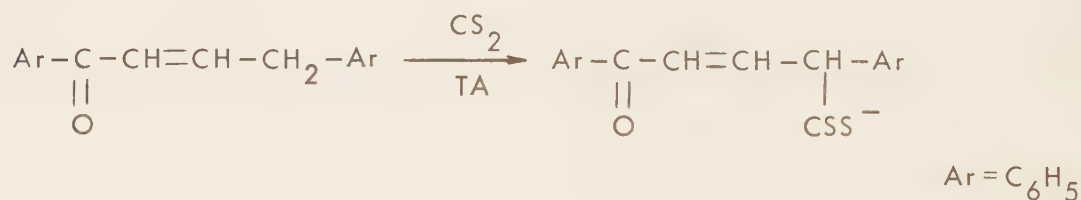
tuellement ce genre de déchlorhydratation s'obtient au moyen d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide.

Dans ces réactions de condensation, les rendements restent faibles : l'oxydation du dithioacide β -carbonylé en trithiolanne limitant les rendements.

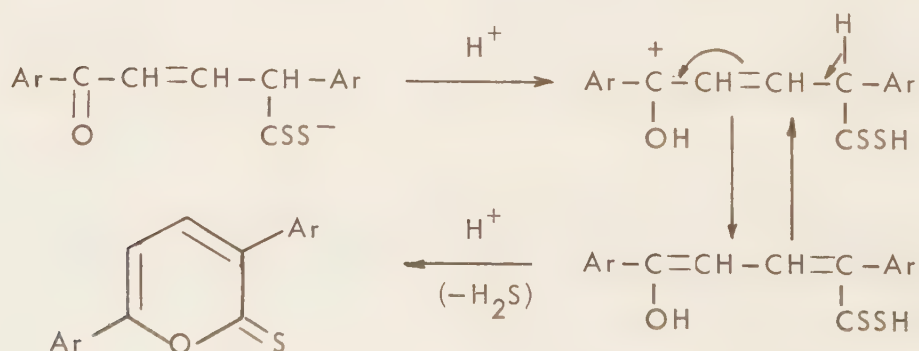


Après avoir étudié la synthèse d'acyl-3 2H-thiopyrannethiones-2, nous avons recherché d'autres modes d'obtention de 2H-thiopyrannethiones-2 substituées en 3. Cette recherche est en partie justifiée par la nécessité de ne pas nous limiter aux acyl-3 mais de chercher de nouvelles méthodes de synthèse de composés du type α -dithiopyrones substituées en 3 directement par un groupement aromatique ou un groupement fonctionnel.

Une voie réunissant a priori quelques chances de succès consistait à partir du dérivé de condensation du sulfure de carbone sur la diphenyl-1,4 butène-2 one-1 :

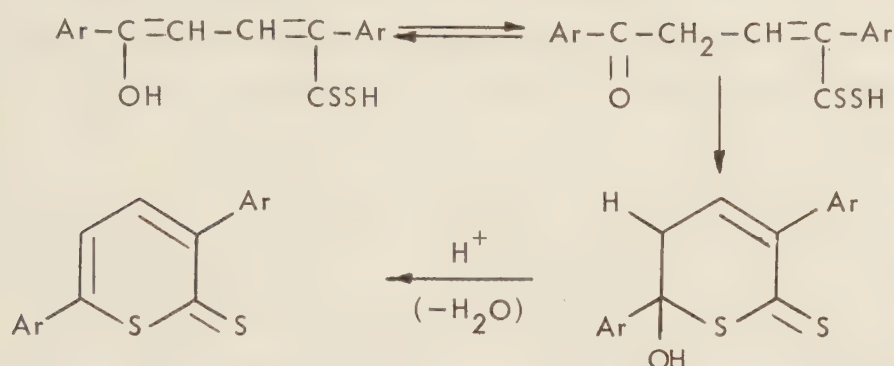


Par acidification, on pouvait espérer un réarrangement préalable à la cyclisation :



TA : tertioamylate de sodium

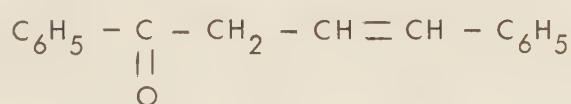
On pouvait aussi, éventuellement, obtenir au terme de la cyclisation la 2H-thiopyrannethione-2 :



En tout état de cause, la 2H-pyrannethione-2 devait normalement permettre d'obtenir son homologue disulfuré, en réagissant avec un monosulfure alcalin :



En réalité, le phénomène de prototropie se manifeste dès l'essai de préparation de la diphényl-1,4 butène-2 one-1 : le composé effectivement isolé est la trans-diphényl-1,4 butène-3 one-1^(*):



2.2 - Spectres de R.M.N.

L'analyse des spectres de R.M.N. des acyl-3 aryl-6 2H-thiopyrannethiones-2 présentait une ambiguïté quant à l'indexation des déplacements chimiques des protons H₄ et H₅.

(*) Nous montrons en appendice que le carbanion dérivé correspond aussi au carbone méthylénique : un dérivé caractéristique (dithiolethione) montre que CS₂ se condense bien sur ce carbone.

Les sels de dithiole-1,2 ylium comme les vinylogues de thioamides étant utilisés comme intermédiaires de synthèse dans nos réactions, comme nous le verrons ultérieurement, il nous a semblé utile de préparer leurs homologues deutériés afin de faciliter l'identification des composés obtenus par analyse spectrale. Nous avons repris et développé la méthode de deutérioration mise au point par Duguay (14) au Laboratoire.

La (p)-méthoxy acétophénone traitée par l'eau lourde en présence de carbonate de potassium conduit quantitativement à son homologue deutérié : (méthyl-[D]) (p)-méthoxyphénylcétone. La condensation du sulfure de carbone sur l'arylméthylcétone deutériée en présence de tertioamylate de sodium conduit, après addition d'iodure de méthyle, au composé diméthylé correspondant deutérié à 91 %. Ce composé traité en milieu xylénique anhydre par le pentasulfure de phosphore permet d'isoler la (p)-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3 deutériée à 90 %. L'action de la diéthylamine en milieu alcoolique, sur le perchlorate de dithiolylium correspondant, deutérié à 90 %, aboutit au vinylogue de thioamide. Au cours de ces trois dernières réactions, le taux de deutérioration s'est maintenu constant à $D \simeq 90\%$. Toutefois, une variation du taux de deutérioration (entre 76 % et 90 %) des échantillons préparés peut intervenir au moment de la synthèse de la (p)-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3. L'action du phényl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioate de méthyle sur un échantillon de perchlorate de (p)-méthoxyphényl-3 dithiole-1,2 ylium deutérié à 76 % conduit à une benzoyl-3 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannethione-2 deutériée à 66 %. De même, l'action du méthyl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioate de méthyle sur le même sel de dithiolylium conduit à la dithiopyrone correspondante (Schéma 1).

Le taux de deutérioration de ces molécules organiques a été mesuré par R.M.N. selon la méthode de l'étalon interne intramoléculaire (15).

La comparaison des spectres R.M.N. des composés deutériés et non deutériés permet d'assigner aux hydrogènes H_4 et H_5 leurs déplacements chimiques respectifs. Nous donnons ci-après le tableau des constantes R.M.N. de ces composés.

SCHEMA 1

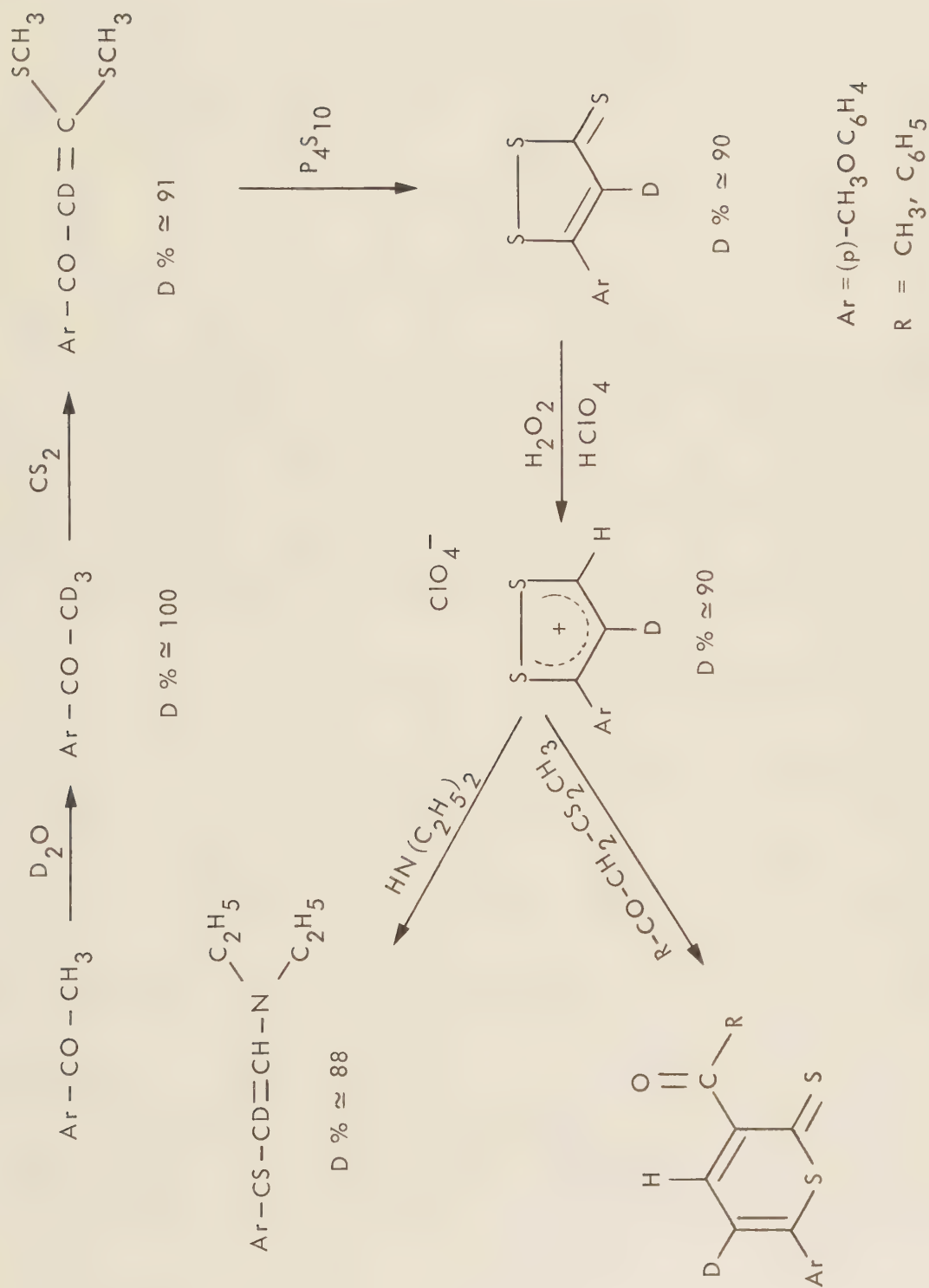
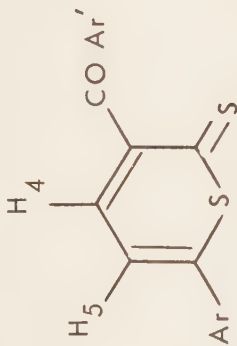


Tableau 1

Spectres de R.M.N. des acyl-3 aryl-6 2H-thiopyrannethiones-2 (solvant $CDCl_3$)

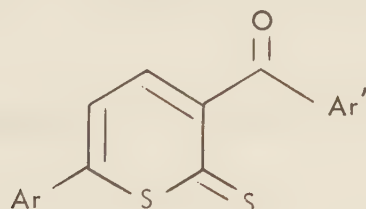


$\begin{matrix} Ar' = \\ Ar = \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_3 \\ (Ar') \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_3 \\ (Ar) \end{matrix}$	$\begin{matrix} Ar' \end{matrix}$	$\begin{matrix} H_4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} H_5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} Ar \end{matrix}$
$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$			$\begin{matrix} 7,36 - 7,68 \\ \text{(multiplet)} \\ 7,82 - 8,07 \\ \text{(multiplet)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,31 \\ \text{(doublet)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,23 \\ \text{(doublet)} \\ J_{H_4 - H_5} = 8 \text{ Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,54 \\ \text{(singulet)} \end{matrix}$
$\begin{matrix} (p)-BrC_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}$			$\begin{matrix} 7,60 \text{ et } 7,80 \\ \text{(2 doublets)} \\ \Sigma J = 9 \text{ Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,38 \\ \text{(doublet)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,30 \\ \text{(doublet)} \\ J_{H_4 - H_5} = 8 \text{ Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,50 \\ \text{(singulet)} \end{matrix}$
$\begin{matrix} (p)-ClC_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}$			$\begin{matrix} 7,42 \text{ et } 7,87 \\ \text{(2 doublets)} \\ \Sigma J = 8,8 \text{ Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,35 \\ \text{(doublet)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,27 \\ \text{(doublet)} \\ J_{H_4 - H_5} = 8 \text{ Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,55 \\ \text{(singulet)} \end{matrix}$
$\begin{matrix} (p)-CH_3C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2,39 \\ \text{(singulet)} \end{matrix}$		$\begin{matrix} 7,19 \text{ et } 7,81 \\ \text{(2 doublets)} \\ \Sigma J = 8,4 \text{ Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,31 \\ \text{(doublet)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,23 \\ \text{(doublet)} \\ J_{H_4 - H_5} = 8 \text{ Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,52 \\ \text{(singulet)} \end{matrix}$
$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (p)-BrC_6H_4 \end{matrix}$			$\begin{matrix} 7,46 - 7,80 \\ \text{(multiplet)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,40 \\ \text{(doublet)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,30 \\ \text{(doublet)} \\ J_{H_4 - H_5} = 8 \text{ Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,58 \text{ et } 7,82 \\ \text{(2 doublets)} \\ \Sigma J = 9 \text{ Hz} \end{matrix}$
$\begin{matrix} (p)-BrC_6H_4 \\ (p)-BrC_6H_4 \end{matrix}$			$\begin{matrix} 7,58 \text{ et } 7,76 \\ \text{(2 doublets)} \\ \Sigma J = 9 \text{ Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,32 \\ \text{(doublet)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,22 \\ \text{(doublet)} \\ J_{H_4 - H_5} = 8 \text{ Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,46 \text{ et } 7,62 \\ \text{(2 doublets)} \\ \Sigma J = 9 \text{ Hz} \end{matrix}$
$\begin{matrix} (p)-BrC_6H_4 \\ (p)-CH_3C_6H_4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2,42 \\ \text{(singulet)} \end{matrix}$		$\begin{matrix} 7,55 \text{ et } 7,75 \\ \text{(2 doublets)} \\ \Sigma J = 9 \text{ Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,30 \\ \text{(doublet)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,24 \\ \text{(doublet)} \\ J_{H_4 - H_5} = 7,8 \text{ Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,29 \text{ et } 7,49 \\ \text{(2 doublets)} \\ \Sigma J = 8 \text{ Hz} \end{matrix}$

Nous remarquons que la fréquence moyenne de vibration de la liaison CO se situe à 1650 cm^{-1} . Nous interpréterons ultérieurement la valeur de cette fréquence (tableau ci-dessous)

Tableau 2

Spectres infrarouges des acyl-3 aryl-6 2H-thiopyrannethiones-2
Nombre d'onde (cm^{-1}) des bandes d'absorption dues aux liaisons $\text{C}=\text{O}$



Ar'	Ar	F° C	Rdt %	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ K Br
C_6H_5	C_6H_5	184 - 186	14	1660
(p)- BrC_6H_4	C_6H_5	188	12	1640
(p)- ClC_6H_4	C_6H_5	182	7	1640
(p)- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	160 - 162	6	1640
C_6H_5	(p)- BrC_6H_4	205 - 206	21	1660
(p)- BrC_6H_4	(p)- BrC_6H_4	248 - 250	30	1660
(p)- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	(p)- BrC_6H_4	238 - 239	37	1650
(p)- BrC_6H_4	(p)- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	209	20	

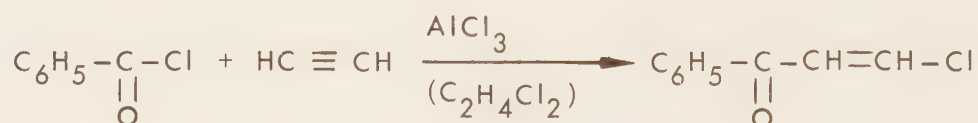
APPENDICE

Les essais de synthèse de la *trans*-diphényl-1,4 butène-2 one-1 selon deux voies différentes ont abouti à isoler la diphényl-1,4 butène-3 one-1. Pour confirmer la structure de ce composé, nous avons effectué une synthèse univoque.

1 - SYNTHÈSE: DIPHENYL-1,4 BUTÈNE-3 ONE-1 OBTENUE PAR REARRANGEMENT

La buténone réarrangée a été obtenue selon deux voies différentes : action de la chloro-3 phényl-1 propénone-1 sur le dibenzylcadmium d'une part et action de la N,N-diéthylamino-3 phényl-1 propénone-1 sur le chlorure de benzylmagnésium d'autre part.

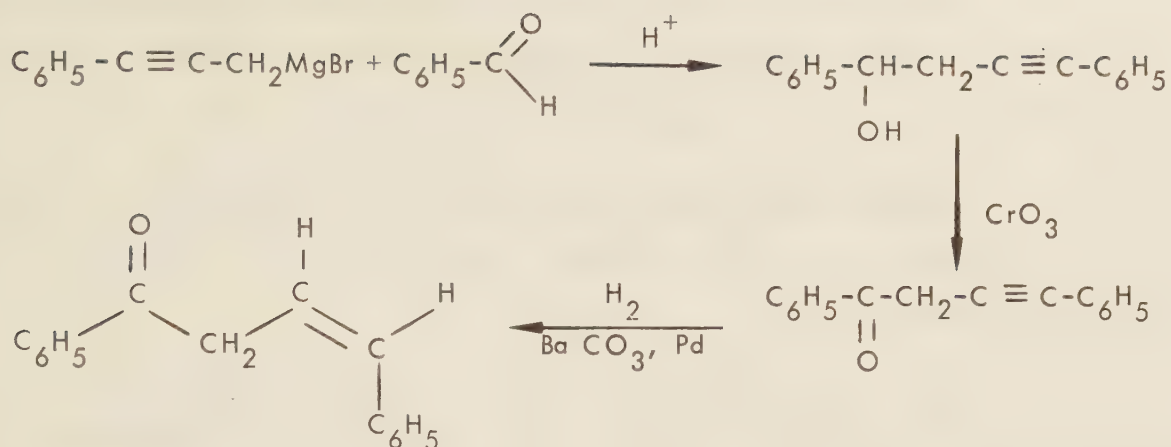
La chloro-3 phényl-1 propénone a été préparée selon Katchetkov (16) : le chlorure de benzoyle s'additionne à l'acétylène en présence de chlorure d'aluminium dans le dichloro-éthane :



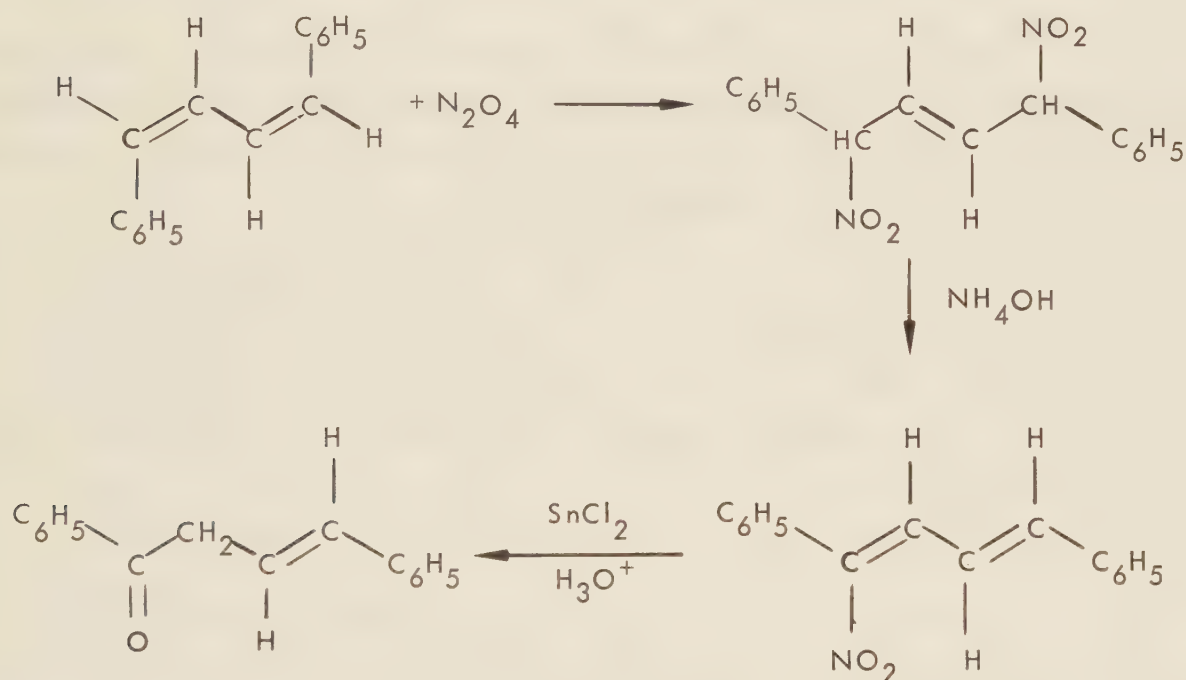
Signalons que les β -chlorovinylcétones ont fait l'objet d'études approfondies notamment par Pohland et Benson (17).

Nous n'avons pu obtenir, en R.M.N. un spectre caractérisant nettement la β -chlorovinylcétone ci-dessus : la zone aromatique masque les signaux des protons éthyléniques.

Nous avons finalement identifié avec certitude la β -chlorovinylcétone par l'intermédiaire d'une aminopropénone en dérivant :



La synthèse de l'isomère trans effectuée par Wieland et Stenzl (21) dès 1907, a été reproduite avec quelques modifications par Padwa :



L'isomère cis fond à 53-54°, l'isomère trans fond à 92-93°. Les configurations attribuées reposent notamment sur l'examen des spectres de R.M.N. des diphenylbuténones elles-mêmes et l'examen des spectres de R.M.N. de leurs dérivés stéréospécifiquement époxydés.

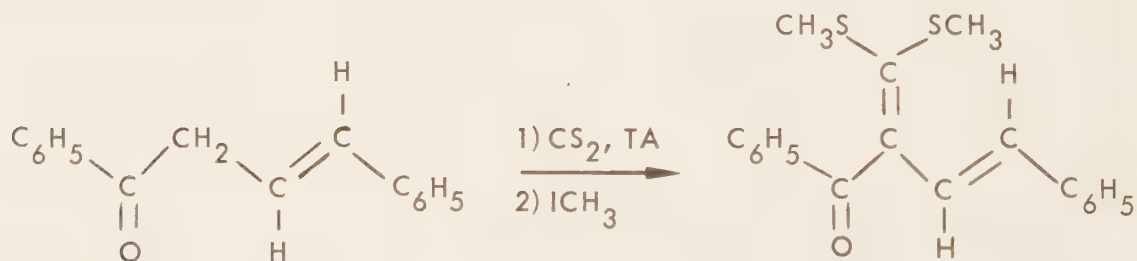
La diphénylbuténone obtenue par réactions magnésiennes fondant à 90-93°, nous avons reproduit la synthèse de la trans-diphényl-1,4 butène-3 one-1 selon Padwa.

Le spectre infrarouge de la trans-diphényl-1,4 butène-3 one-1 ci-dessus est identique aux spectres infrarouges des deux échantillons fournis par les voies magnésiennes.

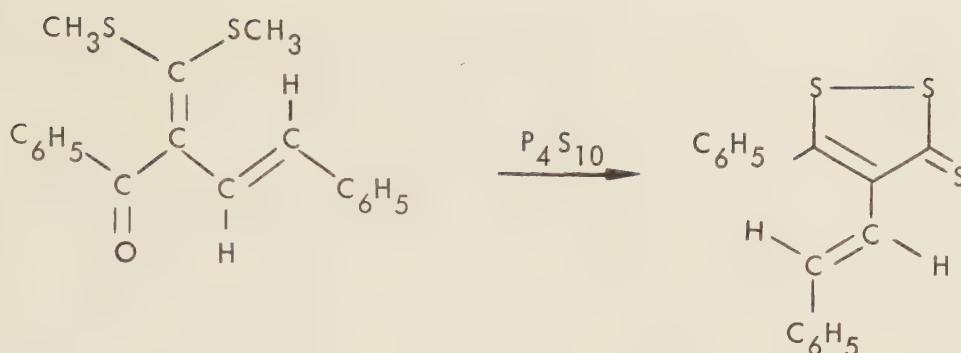
Il se confirme ainsi que dans les conditions expérimentales réalisées, on ne peut isoler la diphényl-1,4 butène-2 one-1 ; celle-ci n'est d'ailleurs pas, à notre connaissance, mentionnée dans la littérature.

Condensation de sulfure de carbone sur la trans-diphényl-1,4 butène-3 one-1

Nous utilisons la méthode de Thuillier-Vialle (8) décrite précédemment. La condensation du sulfure de carbone sur le méthylène actif de la trans-diphényl-1,4 butène-3 one-1, en présence d'amylate tertiaire de sodium, conduit, après addition d'iodure de méthyle, au composé diméthylé :

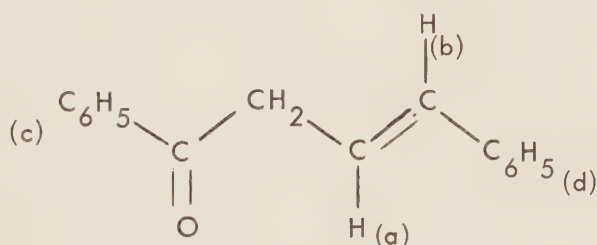


La synthèse de styryl-5 dithiole-1,2 thiones-3, a été décrite par H. Quiniou, N. Lozac'h(22) et A. Thuillier, J. Vialle (9). Il ne semble pas que les styryl-4 dithiolethiones isomères aient été signalées. En traitant la [bis(méthylthio) méthylène]-2 diphényl-1,4 butène-3 one-1 par le pentasulfure de phosphore en solution xylénique, nous avons comblé cette lacune.



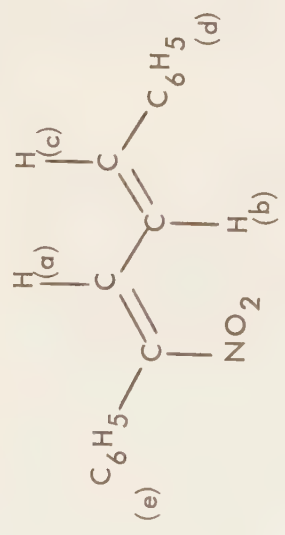
3 - SPECTRES R.M.N.

Spectre de R.M.N. de la diphenyl-1,4 butène-3 one-1 (solvant CDCl₃)



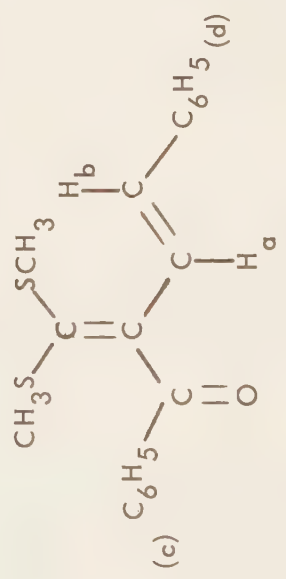
Nous avons effectué le spectre R.M.N. de la diphenyl-1,4 butène-3 one-1 à la fréquence de 60 MHz en utilisant successivement comme solvant le deutério-chloroforme et le benzène deutérié. Malgré un dégazage sous argon des solutions, nous n'avons pu analyser les spectres obtenus du type ABX₂. La partie AB est fortement couplée à la partie X₂ et les transitions sont très voisines et souvent masquées. L'analyse à une fréquence plus élevée : 100 MHz a présenté les mêmes difficultés d'analyse du système AB. Nous donnons ci-dessous quelques résultats obtenus :

Attributions et déplacements chimiques	Couplages
$\delta_x : 3,8$ $\delta_A - \delta_B < 5$ $C_6H_5 (c) : 2 \text{ multiplets } \left\{ \begin{array}{l} 2H_o : 7,78-8,02 \\ 3H_{m,p} : 6,96-7,53 \end{array} \right.$ $C_6H_5 (d) : 1 \text{ multiplet } \quad 6,96-7,53$	$J_{H_a-H_b} = 15,8 \text{ Hz}$



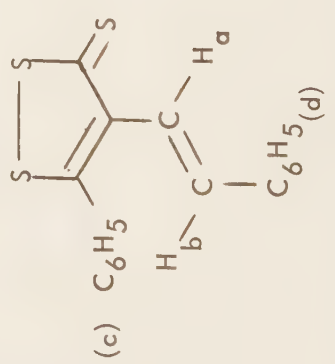
Attributions et déplacements chimiques	Couplages
H _a : 1 doublet	$J_{H_a-H_b} = 10,8 \text{ Hz}$
H _c : 1 doublet	
H _b : 1 multiplet	$J_{H_b-H_c} = 15,4 \text{ Hz}$
C ₆ H ₅ (d) : 1 multiplet	
C ₆ H ₅ (e) : 1 multiplet	

Spectre R.M.N. de la [bis(méthylthio)méthylène] -2 diphenyl-4 butène-3 one-1 (solvant CDCl₃)



Attributions et déplacements chimiques	Couplages
H _a : 1 doublet	$J_{H_a-H_b} = 16,4 \text{ Hz}$
H _b : 1 doublet	
CH ₃ S : 2 singulets	
C ₆ H ₅ (d) : 1 multiplet	
C ₆ H ₅ (c) : 2 multiplets	

Spectre R.M.N. de la phényl-5 styryl-4 dithiole-1,3 thione-3 (solvant CDCl₃)



Attributions et déplacements chimiques	Couplages
H _a : 1 doublet	$J_{H_a-H_b} = 16,8 \text{ Hz}$
H _b : 1 doublet	
C ₆ H ₅ (d) : 1 singulet	
C ₆ H ₅ (c) : 1 singulet	

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - PREPARATION DE LA PHENYL-6 THIOBENZOYL - 3 2H - THIOPYRANNETHIONE - 2

x moles de sulfure de carbone et x moles de diphényl-1,5 pentanedione-1,5 diluées dans du benzène anhydre, sont ajoutées lentement à une solution benzénique 2 N de 2 x mol.gr. d'amylate tertiaire de sodium préalablement refroidie dans la glace. Après 1 heure d'agitation et quelques heures de repos à température ambiante, on dilue à l'eau la solution. La couche aqueuse est lavée au benzène, décantée, refroidie et le dithioacide libéré par adjonction d'acide sulfurique dilué glacé. Après 1 heure d'agitation, le précipité formé est extrait à l'éther sulfurique, puis le solvant évaporé. On adjoint alors au résidu x moles de pentasulfure de phosphore et x moles de soufre en présence de pyridine. On chauffe à reflux de la pyridine sous agitation mécanique pendant 45 minutes. La pyridine est distillée sous pression réduite et le résidu chromatographié sur alumine neutre désactivée par 5% d'eau. Le composé particulièrement fixé sur l'alumine est élué au benzène. On cristallise dans un mélange éthanol-benzène (F°C : 130).

2 - PREPARATION DES ACYL - 3 ARYL - 6 2H - THIOPYRANNETHIONES - 2

2.1. - Préparation des aryl-3 chloro-3 propénals

Les aryl-1 chloro-3 éthylènes se préparent par addition à froid du pentachlorure de phosphore sur l'acétophénone, en prenant un mélange équimoléculaire des deux composés. La réaction se déclenche à chaud après chauffage à 75°C pendant une demi-heure. Le mélange de dérivés mono et dichlorés obtenus est fractionné par distillation sous pression réduite (tableau 3).

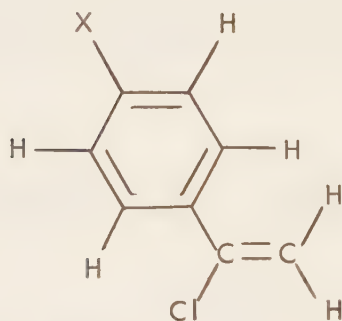
La N-méthyl formanilide (23) obtenue par action de la N-méthylaniline sur l'acide formique en présence de toluène est purifiée par distillation sous pression réduite. Liquide jaune ($Eb_5 = 106^\circ C$; $n_{23}^D : 1,559$).

A 0,02 mole de N-méthyl formanilide et 0,024 mole d'oxychlorure de phosphore refroidis à $-10^\circ C$, on ajoute 0,02 mole d'arylacétylène ou d'aryl-1 chloro-1 éthylène. On agite 1 heure à froid puis 16 heures à température ambiante. On hydrolyse par l'acide chlorhydrique N/10. On lave la couche benzénique au bicarbonate de sodium et on distille sous pression réduite l'aryl-1 chloro-1 propenal (tableau 4). Les rendements de la réaction varient considérablement selon que l'on utilise l'arylacétylène (pour $Ar = C_6H_5$, Rdt : 31 %) ou l'aryl-1 chloro-1 éthylène (pour $Ar = C_6H_5$, Rdt = 68 %) comme composé de départ.

Les rendements et les constantes physiques d'aryl-1 chloro-1 éthylènes et d'aryl-3 chloro-3 propénals figurent respectivement aux tableaux 3 et 4.

Tableau 3

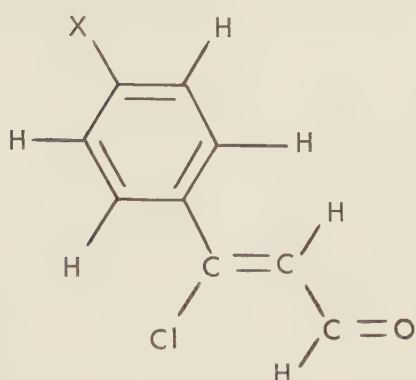
Aryl-1 chloro-1 éthylènes



Composés	Constantes physiques	Rdt %
X = H	$Eb_{15} = 78-80^\circ C$ (11) $Eb_9 = 64^\circ C$ (11)	50
X = Br	$Eb_{13} = 122-125^\circ C$ (11)	83
X = Cl	$Eb_{1,5} = 88^\circ C$	70
X = CH_3	$Eb_{20} = 101^\circ C$ (11) $Eb_{13} = 96-97^\circ C$ (11)	46
X = CH_3O	$Eb_{13} = 115-125^\circ C$ (11)	14

Tableau 4

Aryl-3 chloro-3 propénals



Composés	Constantes physiques	Rdt %
X = H	Eb ₁₃ = 128°C (11) Eb ₁₀ = 125°C (11)	60
X = Br	F°C = 101 (11)	35
X = Cl		47
X = CH ₃	Eb ₄ = 140°C	51
X = CH ₃ O	Eb ₄ = 144°C	29

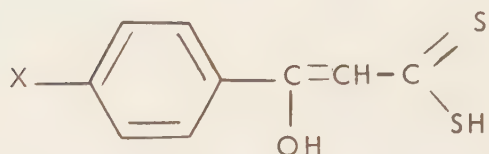
2.2 - Préparation des acides aryl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioïques

On ajoute sous agitation et dans 25cm³ de benzène anhydre 0,1 mole d'arylméthylcétone et 0,1 mole de sulfure de carbone à une solution de 100 cm³ d'amylate tertiaire de sodium 2 N refroidie dans la glace. Après addition, on note une prise en masse due à la précipitation du sel de sodium généralement très coloré. Après quelques heures de repos, le dérivé sodé est redissous dans l'eau.

Après lavage de la couche aqueuse au benzène et de la couche benzénique à l'eau, les couches aqueuses réunies sont acidifiées par une solution d'acide sulfurique glacé. Le précipité formé est dissous par de l'éther sulfurique. La solution étherée est séchée puis l'on distille l'éther. Le résidu d'acide aryl-3 hydroxy-3 propène-dithioïque cristallisé dans le ballon est purifié par lavage à l'éther de pétrole. Les rendements de la réaction sont mentionnés dans le tableau 5.

Tableau 5

Acides aryl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioïques (13)



Composés	Rdt %
X = H	59
X = Br	85
X = Cl	98
X = CH ₃	61
X = CH ₃ O	76

2.3 - Préparation d'acyl-3 aryl-6 2H-thiopyrannethiones-2

A 250 cm³ de pyridine, on ajoute 0,1 mole d'aryl-3 chloro-3 propenal et 0,1 mole d'acide aryl-3 hydroxy-3 propène-dithioïque. Après chauffage au bain-marie à 80°C pendant 16 heures sous agitation magnétique, on distille la pyridine sous pression réduite. Le résidu est chromatographié sur alumine neutre désactivée à 5 %. Les fractions de tête, éluées à l'éther de pétrole léger, contiennent du soufre et du trithiolanne. La fraction rouge sombre contenant l'acyl-3 aryl-6 2H-thiopyrannethione-2 est élue au benzène. La purification de ce type de composé demande plusieurs cristallisations effectuées dans un solvant approprié en l'occurrence soit un mélange éthanol-benzène, soit un mélange acétate d'éthyle-éthanol. Les rendements de la réaction, les constantes physiques et les analyses de ces composés figurent dans le tableau 8.

3 – PREPARATION DE COMPOSES DEUTERIES

3.1 - (méthyl $\bar{D}$) (p)-méthoxyphénylcétone

On chauffe à reflux pendant 8 heures 0,18 mole d'acétophénone et 0,3 g de carbonate de potassium dans 30 cm³ d'eau lourde. Après refroidissement, on extrait le composé organique par de l'éther sulfurique anhydre. Après décantation, on évapore le solvant; on recommence cette opération trois à quatre fois successivement ; l'acétophénone deutériée à près de 100 % est alors distillée sous pression réduite ($E_{b12} = 130^{\circ}\text{C}$; Rdt : 80 %).

3.2 - Bis(méthylthio)-3,3 (p)- méthoxyphényl - 1 propène-2- $\bar{D}$ -2 one-1

On ajoute sous agitation mécanique 0,1 mole d'arylméthylcétone deutériée et 0,1 mole de sulfure de carbone dans 25 cm³ de benzène anhydre à une solution de 100 cm³ d'amylate tertiaire de sodium 2 N refroidie dans la glace. Après deux heures de repos à température ambiante, le dérivé sodé est refroidi à nouveau dans un mélange glace-sel. On ajoute lentement et sous agitation 0,2 mole d'iodure de méthyle dans 25 cm³ de benzène anhydre. Après plusieurs heures de repos, on ajoute 200 cm³ d'eau à la solution devenue jaune. On extrait la solution organique au benzène, la couche benzénique abondamment lavée est séchée, évaporée puis chromatographiée sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau. On cristallise un composé jaune dans l'acétate d'éthyle (Rdt : 65 % ; D % $\simeq$ 91 ; F^oC : 100 - 101).

3.3 - (p) - méthoxyphényl - 5 dithiole - 1,2- $\bar{D}$ -4 thione-3

On recouvre 36 g de pentasulfure de phosphore par 250 cm³ de benzène anhydre. On distille une partie du benzène sous agitation mécanique et on ajoute alors 250 cm³ de xylène préalablement séché sur sodium. Le benzène restant ayant été préalablement distillé, on ajoute lentement à reflux du xylène 0,1 mole du dérivé diméthylé deutérié précédent en solution dans 100 cm³ de xylène anhydre. On continue de chauffer 1 heure à reflux. On décante à chaud la solution xylénique qui est lavée au bicarbonate de sodium puis à l'eau jusqu'à neutralité. La

solution xylénique séchée est concentrée sous pression réduite. Le résidu extrait au benzène est chromatographié sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau et élué au benzène. On cristallise dans le cyclohexane ($F^{\circ}C$: 108-109 ; $D\% \approx 10$).

3.4 - Perchlorate de (p)-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 - $[D-4]$ ylium

A x g de dithiolethione deutériée dans $10 \times cm^3$ d'acide acétique refroidi par un bain d'eau glacée, on ajoute lentement $2 \times cm^3$ d'eau oxygénée (110 volumes). Après échauffement de la solution et apparition d'un précipité, on ajoute $x \times cm^3$ d'acide perchlorique. La précipitation s'avère immédiate. On lave le précipité à l'éther sulfurique ($F^{\circ}C$: 223-225 ; Rdt : 80 % ; $D\% \approx 90$).

3.5 - Acyl-3 aryl-6 2H-thiopyranne $[D-5]$ thione-2

On chauffe 0,005 mole de dithioester β cétonique deutérié et 0,005 mole de sel de dithiolylium dans $25 \times cm^3$ de pyridine préalablement séchée et sous agitation magnétique pendant 5 heures. On distille la pyridine sous pression réduite. Le résidu extrait au benzène est chromatographié sur alumine désactivée par 5 % d'eau et élué au benzène. On cristallise dans l'acétate d'éthyle ($D\% \approx 66$).

■■■■■■■■

PARTIE EXPERIMENTALE (APPENDICE)

1 - OBTENTION DE LA DIPHENYL-1,4 BUTENE-3 ONE-1

a) Obtention de l'anilino-3 phényl-1 propénone-1

On mélange 100 g de chlorure de benzoyle et $250 \times cm^3$ de dichloro-1,2 éthane (Eb_{760} : $84^{\circ}C$) sous agitation mécanique. A la solution refroidie à $0^{\circ}C$, on ajoute 95 g de chlorure d'aluminium. On laisse revenir à température ambiante. On fait passer pendant 7 heures à débit moyen un courant d'acétylène, le ballon étant main-

tenu à une température de 50°C – 60°C par chauffage thermostaté au bain-marie. La solution s'épaissit en cours de réaction. Après décomposition du mélange réactionnel par la glace, on reprend par de l'éther la chloro-3 phényl-1 propénone-1 ainsi libérée. Après lavage, séchage et élimination de l'éther, on distille sous pression réduite la cétone éthylénique chlorée (Eb_2 : 128°C ; Rdt : 73 %). Une précaution : pour la libération du complexe et la manipulation des chloro-3 aryl-1 propénones-1 se munir de gants. La cétone chlorée s'avère extrêmement corrosive.

b) Obtention de l'anilino-3 phényl-1 propénone-1

α - à partir de la chloro-3 phényl-1 propénone-1

A 0,1 mole de chloro-3 phényl-1 propénone-1 dans 25cm³ d'éther refroidi vers 0°C, on ajoute goutte-à-goutte et sous agitation mécanique 0,2 mole d'aniline dans 20 cm³ d'éther, pendant 2 heures. On note une prise en masse due à la précipitation du chlorhydrate formé. On laisse revenir à température ambiante 3 heures. On filtre le précipité qui est lavé à l'éther, on chasse l'éther. Le résidu est cristallisé dans l'éthanol. Précipité jaune floconneux, cristaux incolores (F°C : 140 ; Rdt : 56 %).

β - à partir de l'énolate de sodium de l'aldéhyde β -cétonique

A 100 g d'énolate de sodium de l'aldéhyde β -cétonique, on ajoute 7,65 g de chlorhydrate d'aniline dans 150cm³ d'éthanol. On chauffe au bain-marie une dizaine de minutes. On ajoute alors 150 cm³ d'eau. Il n'y a pas de dissolution complète, le précipité jaune persiste, tandis que l'excès de chlorhydrate est dissous. Après refroidissement on essore le précipité jaune qui est cristallisé dans l'éthanol. (F°C : 140 ; Rdt : 55 %).

1.1 - Obtention de la trans-diphényl 1-4 butène-3 one-1 par action de la chloro-3 phényl-1 propénone-1 sur le dibenzylcadmium

A 0,2 atome gramme de magnésium dans 100cm³ d'éther anhydre refroidi à 0°C, on ajoute goutte-à-goutte 0,2 mole de chlorure de benzoyle dilué dans 50 cm³ d'éther. L'addition terminée, on maintient l'agitation pendant deux heures à température am-

biante. A la solution devenue marron foncé, de nouveau refroidie à 0°C, on ajoute goutte-à-goutte 0,2 mole de chloro-3 phényl-1 propénone-1 diluée dans 50 cm³ d'éther. La solution se colore en rouge, on laisse revenir une heure à température ordinaire puis on refroidit de nouveau à 0°C. On hydrolyse par 30 cm³ d'acide sulfurique glacé dilué dans 250 g de glace, la solution devient jaune. On extrait à l'éther. La couche étherée est lavée à l'eau, puis au bicarbonate de sodium. Après distillation de l'éther sulfurique, l'huile résiduelle est diluée par de l'éther de pétrole. On recueille un précipité blanc floconneux.(F°C : 92-93).

Anal y s e: C ₁₆ H ₁₄ O	Calc. %	C	86,45	H	6,34
	Tr. %		86,67		6,41

1.2 - Obtention de la trans-diphényl-1-4 butène-3 one-1 par action de la N,N-diéthylamino-3 phényl-1 propénone-1 sur le chlorure de benzylmagnésium

Dans un premier temps, on synthétise la N,N-diéthylamino-3 phényl-1 propénone-1. A 0,1 mole de chloro-3 phényl-1 propénone-1 diluée dans 20 cm³ d'éther sulfurique et refroidie à -5°C, on ajoute goutte-à-goutte 0,2 mole de diéthylamine. On maintient l'agitation magnétique 2 heures à température ambiante. On ajoute de l'eau pour dissoudre le chlorhydrate formé. On lave abondamment la couche étherée. Après évaporation du solvant, on distille la N,N-diéthylamino-3 phényl-1 propénone-1 sous pression réduite (Eb_{0,1} : 155°C; n_D²² = 1,6259), celle-ci cristallise (F°C : 48; Rdt : 59%).

A 0,1 atome gramme de magnésium dans 50 cm³ d'éthersulfurique anhydre refroidi à 10°C, on ajoute goutte-à-goutte 0,1 mole de chlorure de benzyle dilué dans 10 cm³ d'éthersulfurique. (Pour démarrer le magnésien, ajouter un cristal d'iode et verser en un premier temps quelques cm³ de chlorure de benzyle. Le magnésien démarré, régler l'addition en fonction du reflux de l'éther sulfurique). On laisse agir une heure à température ambiante. On refroidit la solution à 0°C et on ajoute 0,05 mole de N,N-diéthylamino-3 phényl-1 propénone-1 diluée dans son volume d'éther. L'addition lente terminée, on chauffe 2 heures à reflux de l'éther puis on refroidit de nouveau à 0°C pour effectuer l'hydrolyse par 100 cm³ d'une solution sa-

turée de chlorure d'ammonium (20 g dans 100 cm³ d'eau). On extrait à l'éther sulfurique qui est ensuite distillé sous pression réduite, on cristallise dans un mélange éthanol-éther de pétrole. Composé blanc (F °C : 90–93 ; Rdt : 72 %).

2 - SYNTHÈSE UNIVOQUE DE LA TRANS-DIPHENYL-1,4 BUTÈNE-3 ONE-1

Soit 20 cm³ de cyclohexane et 12,5 g de diphényl-1,4 butadiène dans 15 cm³ d'éther sulfurique refroidis à 8°C. On fait passer un courant gazeux de dioxyde d'azote pendant 1 heure, la solution maintenue sous agitation magnétique devient jaune verdâtre; puis on laisse reposer une nuit à température ambiante. On recueille 5,5 g d'un précipité blanc jaunâtre (Rdt : 31 % en diphényl-1,4 dinitro-1,4 butène-2). En remplaçant le cyclohexane par l'hexane, les rendements sont de l'ordre de 75 %.

Au dérivé dinitré dissous dans 25 cm³ d'éther sulfurique, on ajoute 4 cm³ d'ammoniaque concentrée. La solution devenue orangée est maintenue trente minutes à température ambiante, puis diluée à l'eau, neutralisée par une solution d'acide chlorhydrique N/10 et extraite à l'éther sulfurique. Après lavage, séchage et évaporation de la couche étherée, on cristallise le précipité jaune de nitro-1 diphényl-1,4 butadiène-1,3 dans l'éthanol (F °C : 110–113 ; Rdt : 54 %).

On agite une heure à 0°C, une heure à température ambiante et cinq minutes à 100°C, une solution composée de 2,5 g de diphényl-1,4 nitro-1 butadiène-1,3, 7,5 g de chlorure stanneux, 8 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 7 cm³ d'éthanol à 95 %. Puis on verse la solution dans la glace et on extrait la phase organique par l'éther sulfurique. La couche étherée après lavage au bicarbonate de sodium, séchage sur sulfate de sodium est évaporée. Le résidu est cristallisé soit dans l'hexane, soit dans un mélange cyclohexane-éthanol. Composé blanc (F °C : 91–93 ; Rdt : 40 %).

3 - CONDENSATION DU SULFURE DE CARBONE SUR LA TRANS-DIPHENYL-1,4 BUTÈNE-3 ONE-1

A 44 cm³ d'amylate tertiaire de sodium maintenu à 3°C, on ajoute goutte-à-goutte et sous agitation mécanique, 0,022 mole de diphényl-1,4 butène-3 one-1

dans 10 cm³ de benzène anhydre, et 0,022 mole de sulfure de carbone. La solution prend une coloration rouge noirâtre. Après un repos d'une nuit, on dilue au benzène anhydre et on ajoute, toujours à basse température, 0,044 mole d'iodure de méthyle sous agitation mécanique. On laisse reposer 2 heures, puis on ajoute de l'eau pour dissoudre l'iodure de sodium formé, et on extrait au benzène. Après décantation et concentration des couches benzéniques préalablement lavées et séchées, on effectue une chromatographie sur alumine neutre désactivée par 5% d'eau. On cristallise un composé jaune dans l'éthanol ou l'éther de pétrole. (Rdt : 39% ; F°C : 122 - 124).

Analyse : C ₁₉ H ₁₈ O ₁₈ S ₂	Calc. %	C 69,89	H 5,55	S 19,64
	Tr. %	69,67	5,34	19,55

— Préparation de la phényl-5 styryl-4 dithiole-1,2 thione-3 —

On ajoute goutte à goutte et sous agitation mécanique, en 30 minutes, 3 g de [bis (méthylthio) méthylène]-2 diphényl-1,4 butène-3 one-1 en solution dans 30 cm³ de xylène à une suspension de 12 g de pentasulfure de phosphore dans 90 cm³ de xylène porté à ébullition. On continue de chauffer 30 minutes à reflux. On décante à chaud la solution xylénique, qui est lavée au bicarbonate de sodium puis à l'eau jusqu'à neutralité. La solution xylénique séchée est concentrée sous pression réduite. Le résidu extrait au benzène est chromatographié (sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau) et élué à l'éther de pétrole. On cristallise dans l'éthanol. Cristaux orangés. (Rdt : 28 % ; F°C : 125 - 128).

Analyse :	Calc. %	C : 65,34	H : 3,87	S : 30,78
	Tr. %	65,13	3,76	30,69

Les spectres de R.M.N. des aryl-3 chloro-3 propénals figurent au tableau 7. Les attributions des signaux aux protons géminés sont faites en tenant compte des relations d'additivité de Pascual (24, 25, 26).

$$\delta_{\text{C}} = \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \end{array} = 5,25 + Z_{\text{gem}} + Z_{\text{cis}} + Z_{\text{trans}}$$

	Z gem	Z cis	Z trans
H	0	0	0
Aryle		+ 0,36	– 0,07
Cl		+ 0,18	+ 0,13

$$\delta_{\text{C}=\text{C}} \begin{array}{c} \text{H trans} \end{array} = 5,25 - 0,07 + 0,18 = 5,36$$

$$\delta_{\text{C}=\text{C}} \begin{array}{c} \text{H cis} \end{array} = 5,25 + 0,36 + 0,13 = 5,74$$

5,36 est en bon accord avec les déplacements observés : $5,30 < \delta_o < 5,41$

5,74 s'écarte légèrement des déplacements observés : $5,55 < \delta_o < 5,66$

Les spectres de R.M.N. des aryl-3 chloro-3 propénals figurent au tableau 7 .

Pascual propose d'ajouter un incrément de 1,02 au déplacement chimique de l'hydrogène éthylénique géminé avec un groupement formylé.

La relation de Pascual appliquée aux configurations Ar/CHO cis et trans donnerait :

$$\text{cis} : 5,36 + 1,02 = 6,38$$

$$\text{trans} : 5,74 + 1,02 = 6,76$$

En ajoutant le même incrément à la moyenne des valeurs expérimentales relevées sur les aryl-1 chloro-1 éthylènes, on aurait :

$$\text{cis} : 5,39 + 1,02 = 6,41$$

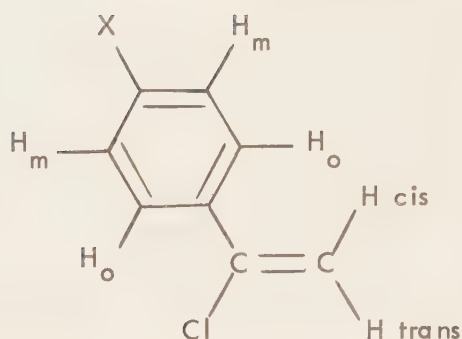
$$\text{trans} : 5,61 + 1,02 = 6,63$$

La valeur moyenne des déplacements chimiques que nous avons notés est de 6,53.

Il est connu que dans ce type d'aldéhydes Ar et CHO sont en trans (27). En tout état de cause, les relations de Pascual ne permettraient pas de trancher entre les deux configurations.

Tableau 6

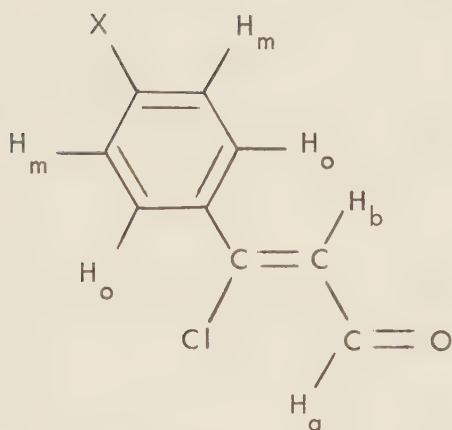
(Solvant CDCl_3)



Composés	Attributions et déplacements chimiques	Couplages
$X = \text{H}$	$\text{H trans} : 1 \text{ doublet} \quad \delta : 5,41$ $\text{H cis} : 1 \text{ doublet} \quad \delta : 5,66$ $5 \text{ H aromatiques} : 1 \text{ multiplet} \quad \delta : 7,50$	$J_{\text{Hcis-Htrans}} = 1,8 \text{ Hz}$
$X = \text{Br}$	$\text{H trans} : 1 \text{ doublet} \quad \delta : 5,45$ $\text{H cis} : 1 \text{ doublet} \quad \delta : 5,65$ $4 \text{ H aromatiques} : 1 \text{ singlet} \quad \delta : 7,41$	$J_{\text{Hcis-Htrans}} = 1,9 \text{ Hz}$
$X = \text{Cl}$	$\text{H trans} : 1 \text{ doublet} \quad \delta : 5,40$ $\text{H cis} : 1 \text{ doublet} \quad \delta : 5,60$ $2 \text{ H m} : 1 \text{ doublet} \quad \delta : 7,02$ $2 \text{ H o} : 1 \text{ doublet} \quad \delta : 7,41$	$J_{\text{Hcis-Htrans}} = 1,8 \text{ Hz}$ $\Sigma J = 8,9 \text{ Hz}$
$X = \text{CH}_3$	$3 \text{ H}(\text{CH}_3) : 1 \text{ singlet} \quad \delta : 2,25$ $\text{H trans} : 1 \text{ doublet} \quad \delta : 5,38$ $\text{H cis} : 1 \text{ doublet} \quad \delta : 5,60$ $2 \text{ H m} : 1 \text{ doublet} \quad \delta : 7,01$ $2 \text{ H o} : 1 \text{ doublet} \quad \delta : 7,45$	$J_{\text{Hcis-Htrans}} = 1,7 \text{ Hz}$ $\Sigma J = 8,5 \text{ Hz}$
$X = \text{CH}_3\text{O}$	$3 \text{ H}(\text{CH}_3\text{O}) : 1 \text{ singlet} \quad \delta : 3,60$ $\text{H trans} : 1 \text{ doublet} \quad \delta : 5,30$ $\text{H cis} : 1 \text{ doublet} \quad \delta : 5,55$ $2 \text{ H m} : 1 \text{ doublet} \quad \delta : 6,66$ $2 \text{ H o} : 1 \text{ doublet} \quad \delta : 7,43$	$J_{\text{Hcis-Htrans}} = 1,6 \text{ Hz}$ $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$

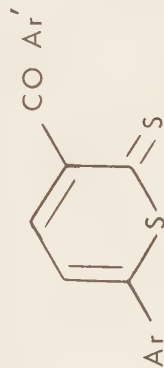
Tableau 7

(Solvant CDCl_3)



Composés	Attributions et déplacements chimiques	Couplages
$X = \text{H}$	H_a : 1 doublet δ : 10,13 H_b : 1 doublet δ : 6,56 5 H aromatiques : 1 multiplet δ : 7,50	$J_{H_a-H_b} = 6,8 \text{ Hz}$
$X = \text{Br}$	H_a : 1 doublet δ : 10,00 H_b : 1 doublet δ : 6,49 4 H aromatiques : 1 singulet δ : 7,43	$J_{H_a-H_b} = 6,8 \text{ Hz}$
$X = \text{Cl}$	H_a : 1 doublet δ : 10,13 H_b : 1 doublet δ : 6,56 2 H_o : 1 doublet δ : 7,60 2 H_m : 1 doublet δ : 7,36	$J_{H_a-H_b} = 6,7 \text{ Hz}$ $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$
$X = \text{CH}_3$	H_a : 1 doublet δ : 10,11 H_b : 1 doublet δ : 6,53 3 $\text{H}(\text{CH}_3)$: 1 singulet δ : 2,28 2 H_o : 1 doublet δ : 7,55 2 H_m : 1 doublet δ : 7,11	$J_{H_a-H_b} = 6,8 \text{ Hz}$ $\Sigma J = 8,4 \text{ Hz}$

Tableau 8 — Acyl-3 aryl-6 2H-thiopyrannethiones-2



Ar'	Ar	F°C	Rdt %	Analyses			
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	184-186	14	C ₁₈ H ₁₂ OS ₂	Calc. % : C Tr. % :	70,09 69,86	H 3,92 3,94 S 20,79 20,95
(p)-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	188	12	C ₁₈ H ₁₁ BrOS ₂	Calc. % : C Tr. % :	55,81 54,79	H 2,86 2,83 S 16,55 16,15
(p)-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	182	7	C ₁₈ H ₁₁ ClOS ₂	Calc. % : C Tr. % :	63,05 62,98	H 3,23 3,36 S 18,70 18,69
(p)-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	160-162	6	C ₁₉ H ₁₄ OS ₂	Calc. % : C Tr. % :	70,77 70,63	H 4,37 4,24 S 19,89 19,88
C ₆ H ₅	pBr-C ₆ H ₄	205-206	21	C ₁₈ H ₁₁ BrOS ₂	Calc. % : C Tr. % :	55,81 55,81	H 2,86 2,94 S 16,55 15,47
(p)-BrC ₆ H ₄	pBr-C ₆ H ₄	248-250	30	C ₁₈ H ₁₀ BrOS ₂	Calc. % : C Tr. % :	46,37 46,41	H 2,16 2,45 S 13,76 13,68
(p)-BrC ₆ H ₄	pCH ₃ -C ₆ H ₄	209	20	C ₁₉ H ₁₃ BrOS ₂	Calc. % : C Tr. % :	56,85 56,74	H 3,26 3,35 S 15,97 15,82
(p)-CH ₃ C ₆ H ₄	pBr-C ₆ H ₄	238-239	37	C ₁₉ H ₁₃ BrOS ₂	Calc. % : C Tr. % :	56,86 57,10	H 3,26 3,29 S 15,98 15,58

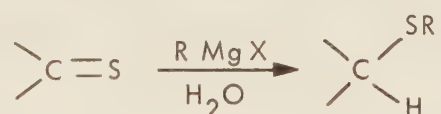
DEUXIEME PARTIE

REACTIONS DES MAGNESIENS SUR LES VINYLOGUES DE THIOAMIDES

1 - INTRODUCTION

Il était intéressant d'étudier l'action des organomagnésiens sur les vinylogues de thioamides d'une part à cause de l'incertitude régnant à priori sur l'évolution de la réaction, d'autre part à cause de l'intérêt que pouvaient présenter les composés finals.

Le sens de l'addition des organomagnésiens sur les thiocétone est le plus souvent inverse de celui des cétones : la partie organique du magnésien se fixe sur l'atome de soufre et non sur le carbone :



Il semble bien que le comportement des thiocétone n'est pas dû à la polarisation inversée du thiocarbonyle par rapport au carbonyle mais à la nature radicalaire du mécanisme d'addition.

Dès 1927, Schonberg et Schutz (*) avaient pressenti la nature exacte du phénomène. Ceci a été confirmé en 1972 par Dagonneau et coll. (28) qui ont étudié les

(*) A. SCHONBERG et O. SCHUTZ.— Chem. Ber., 1927, 60, 2351.

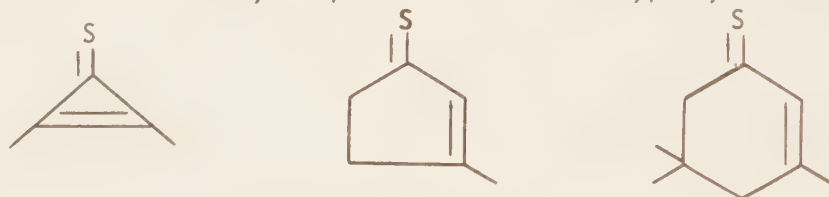
spectres RPE des mélanges (thiobenzophénone + RMgX) avant hydrolyse et caractérisé le radical stable $(C_6H_5)_2\dot{C}SR$.

Par ailleurs, l'action des organomagnésiens sur les vinylogues d'amides se traduit par la substitution du groupement hydrocarboné du magnésien au groupement aminé (réaction de Benary-Normant) :



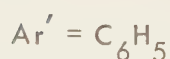
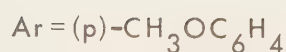
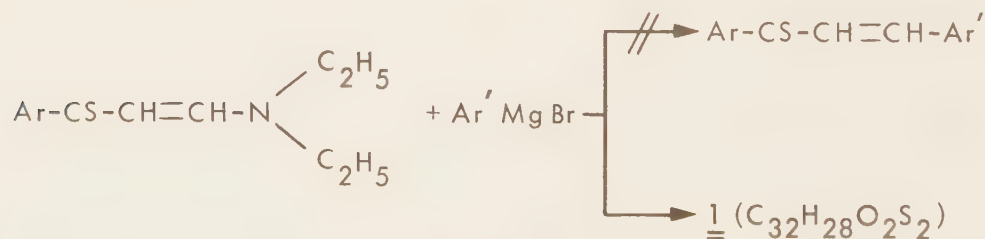
Un déroulement analogue en série thiocétonique nous aurait permis d'isoler les premières thiocétone α -éthyléniques : $R-CS-CH=CH-R'$.

En effet, à notre connaissance, aucune thiocétone de ce type n'a été décrite. Les seules thiocétone α -éthyléniques connues sont du type cyclènethiones :



Elles sont obtenues en traitant les cétones correspondantes soit par le penta-sulfure de phosphore, soit par l'hydrogène sulfuré en présence de chlorure d'hydrogène.

Nos essais ont porté sur la réaction entre le bromure de phénylmagnésium et la N,N-diéthylamino-3(p)-méthoxyphényl-1 propènethione-1. La thiochalcone méthoxylée espérée n'a pas été obtenue sans doute en raison de son instabilité. On isole un composé blanc bleuté 1 fondant à 151-152°.



2 - STRUCTURE DU COMPOSE BLANC BLEUTE 1

2.1 - Groupement (p)-méthoxythiobenzoyle et cycle dihydrothiopyrannique

L'analyse centésimale :

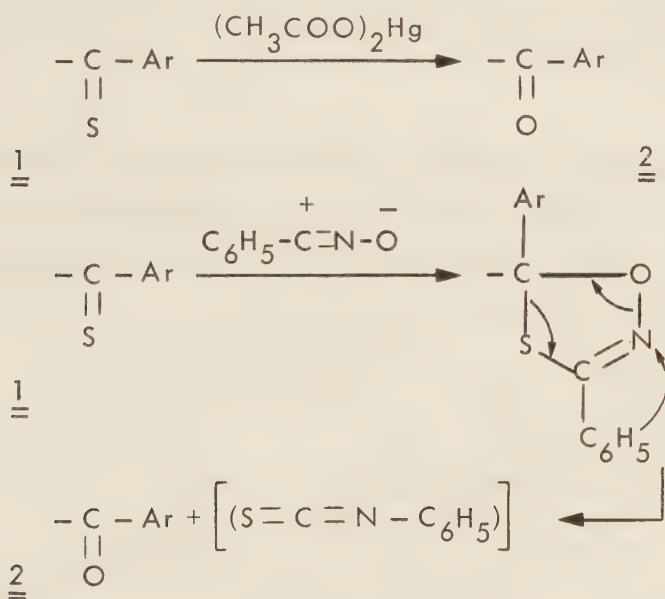
Calc. %	C	75,55	H	5,54	S	12,60
Tr. %		75,38		5,45		12,71

correspond à la formule $(C_{16}H_{14}OS)_n$. Ne disposant pas de la spectrométrie de masse au début de ce travail, la formule moléculaire $C_{32}H_{28}O_2S_2$ a été confirmée en déterminant la masse molaire par osmométrie.

Masse molaire calculée : 508

trouvée : 499 ± 15

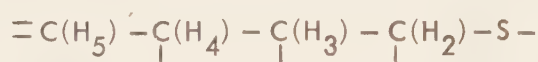
La présence d'un groupement thiocarbonyle a été mise en évidence par conversion de 1 à la fois par l'acétate mercurique et l'oxyde de benzonitrile :



Le spectre de I.R. de 1 ne comporte aucune bande d'absorption entre 1610 et 2800 cm^{-1} . Le spectre de I.R. de 2 comporte une bande de moyenne intensité à 1655 cm^{-1} , approximativement attribuable à la vibration de valence d'un carbonyle. L'analyse centésimale de 2 confirme, par rapport à 1 le remplacement d'un atome de soufre par un atome d'oxygène et la rétention de l'autre atome de soufre. Le groupement fonctionnel SH n'ayant pas été mis en évidence par ailleurs, le second atome de soufre ne peut entrer dans la molécule qu'à l'état de thioéther.

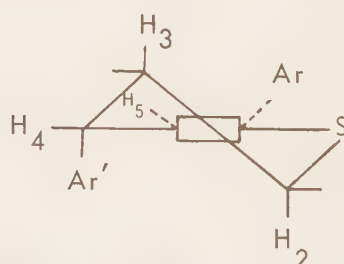
Le spectre de R.M.N. fait apparaître en particulier deux systèmes bien distincts AA' BB' (interprétés comme A₂B₂) correspondant aux 8 protons de deux substituants (p)-CH₃OC₆H₄ non équivalents. Le doublement de la molécule escomptée se confirme par ailleurs dans le restant du spectre : 10 protons aromatiques (2 C₆H₅) — 3 protons aliphatiques — 1 proton éthylénique — 6 protons des deux CH₃O.

L'analyse des spectres a été facilitée par l'examen des spectres de double résonance obtenus sur un spectrographe Perkin-Elmer. En irradiant au voisinage des fréquences de résonance des divers protons, la suppression des couplages simplifie les spectres et permet d'assigner plus aisément aux noyaux responsables les couplages relevés. Le spectre de R.M.N. montre que l'on a l'enchaînement :



Les deux hydrogènes en 2 et 3 couplés de 11 Hz sont en position 2,3-transdiaxiale. Les deux hydrogènes en 3 et 4 couplés de 3,6 Hz sont en position 3,4-cis l'un par rapport à l'autre (axial-équatorial). Les deux hydrogènes en 4 et 5 couplés de 6,6 Hz ne sont pas éloignés de former un plan avec les liaisons 4, 5 et 5, 6 : H₄ est donc en position équatoriale.

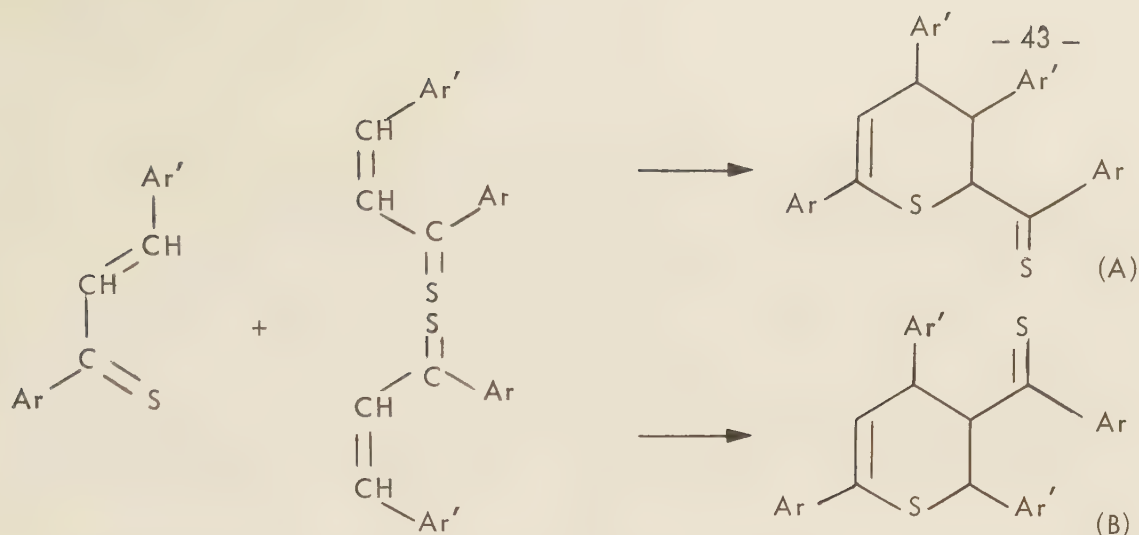
Avec les réserves que l'on doit faire en assimilant le soufre à l'oxygène, on constate que les conclusions ci-dessus sont en bon accord avec les données de la littérature (29, 30, 31). On peut ainsi dégager un squelette dihydrothiopyrannique, sur lequel il reste à localiser en 2-3 les groupements ArCS et Ar' :



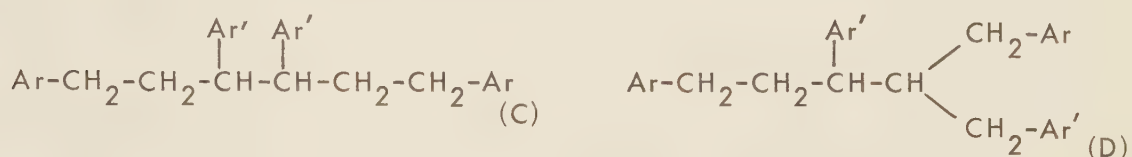
2.2 - Sens de l'autocondensation

2.2.1. Arguments fournis par la RMN d'un échantillon partiellement deutérié et par la spectrométrie de masse

Nous nous trouvons en présence d'une réaction de Diels-Alder d'auto-condensation de la thiochalcone. Suivant le sens de l'addition, on pouvait obtenir les structures A ou B.



Les structures (A) et (B) désulfurées par le nickel de Raney devraient conduire respectivement aux hydrocarbures (C) et (D).



En fait, la désulfuration fournit bien un hydrocarbure de formule $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Le spectre de R.M.N. de ce dernier est complexe ; toutefois, la totale dissymétrie qui apparaît dans l'allure du spectre milite plutôt en fonction de (D) et donc de la structure parente (B).

On pouvait espérer trancher entre les deux structures en examinant les perturbations provoquées sur les déplacements chimiques des protons H_2 à H_5 en remplaçant le groupement -C(=S)-Ar par -C(=O)-Ar

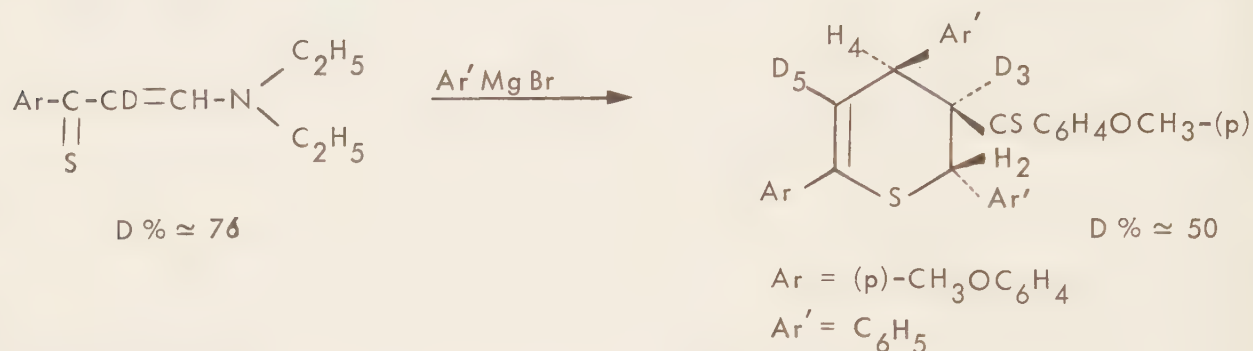
(comparaison des spectres de 1 et de son composé d'oxydation 2) :

	H_5	H_4	H_3	H_2
δ_1 (ArCS)	6,22	4,02	5,24	4,99
δ_2 (ArCO)	6,19	4,16	4,79	4,51
$\delta_1 - \delta_2$	+ 0,03	- 0,14	+ 0,45	+ 0,48

Le tableau ci-dessus montre que les perturbations sont du même ordre de grandeur sur H_2 et H_3 ; il est difficile de conclure.

En plaçant un groupement phényle en position 3, les hydrogènes 4 et 3 auraient pour une part le même environnement. Leurs déplacements chimiques étant assez différents : 4,02 et 5,24 respectivement, on peut avancer, sous toute réserve, que le groupement thioanisoyle en position 3 expliquerait mieux cet écart.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur la N,N-diéthylamino-3(p)-méthoxyphényl-1 propènethione-1 deutériée à 76 % sur le carbone en α du thiocarbonyle conduit à un composé cyclisé : deutérié à 50 % au niveau des carbones 3 et 5 du cycle. Comme l'indique l'analyse du spectre de R.M.N. de cet échantillon partiellement deutérié, la réduction de l'intensité des signaux des protons 3 et 5 ainsi que la mesure des couplages sont en bon accord avec la localisation du deutérium en 3 et 5 du cycle et aussi par conséquent avec la localisation du (p)-méthoxythiobenzoyl en 3 (structure B).



Cette structure a été confirmée par l'analyse en spectrométrie de masse de ce composé.

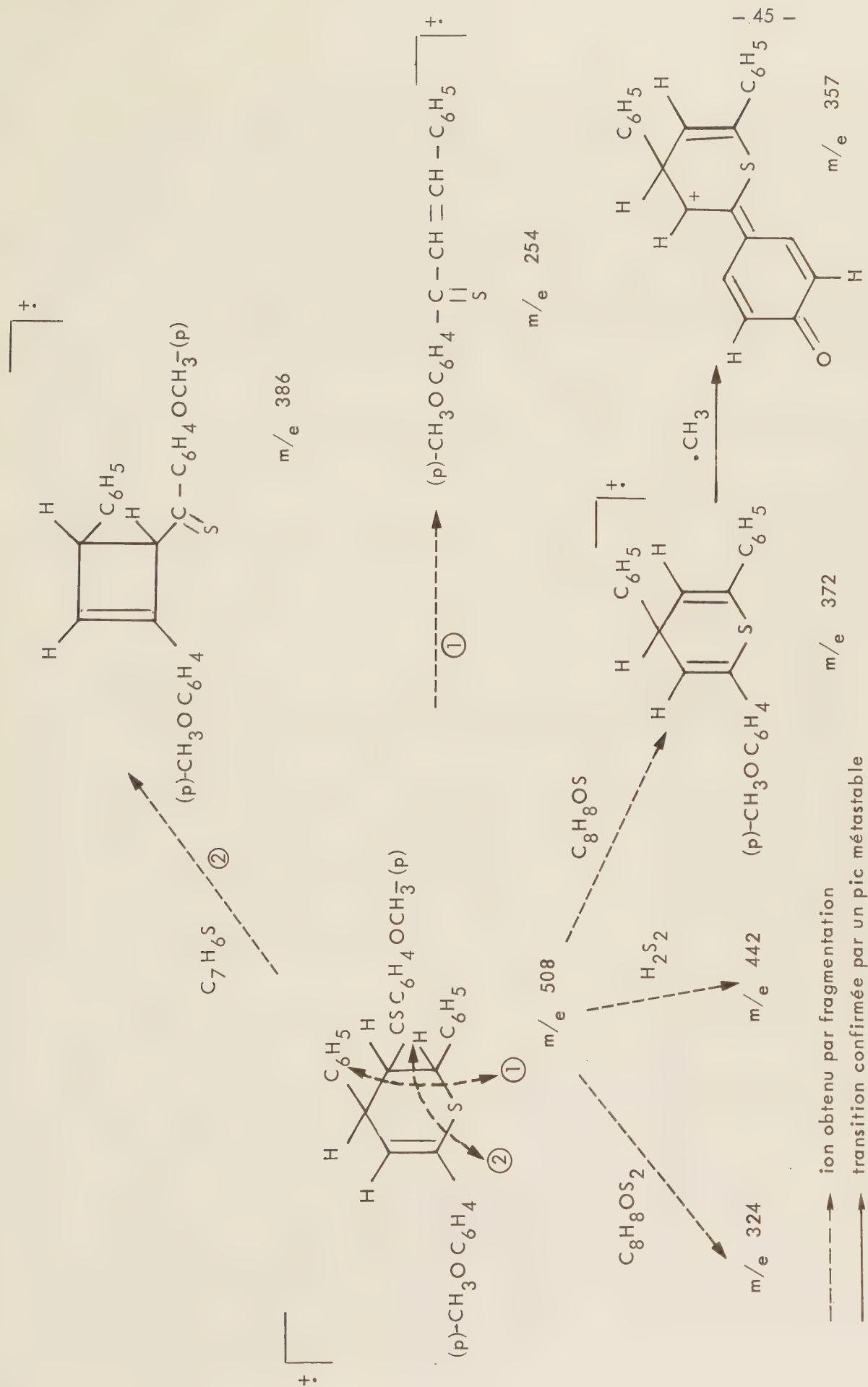
Le pic correspondant à l'ion moléculaire est présent mais avec une très faible intensité. Des ions d'abondance relative très faible apparaissent à m/e 442 $[\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_2]^+$; m/e 386 $[\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}]^+$; m/e 372 $[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}]^+$; m/e 324 $[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}]^+$.

L'ion m/e 386 provient de la fragmentation de l'ion moléculaire par perte de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSH}$. Le groupement phényle se trouve donc bien relié au carbone 2 joint au soufre intracyclique.

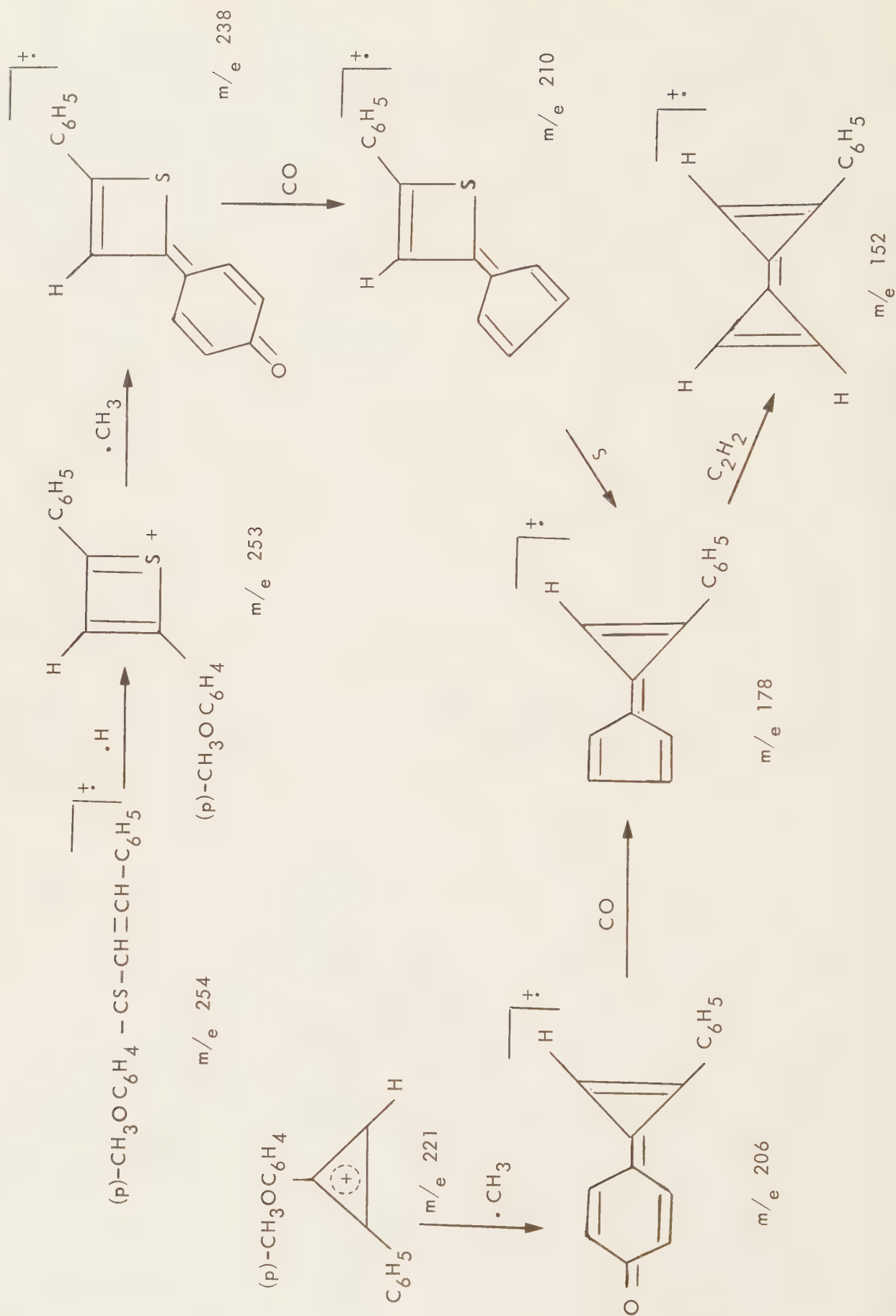
Les pics les plus abondants apparaissent à m/e 254 ± 1 et peuvent vraisemblablement être attribués à une réaction rétro-Diels-Alder (voir schéma 1).

L'ion m/e 254 $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{OS}]^+$ engendre l'ion m/e 253 $[\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{OS}]^+$ pic de base du spectre. Par pertes successives d'un groupement méthyle, d'oxyde de carbone et de soufre, on aboutit au fragment m/e 178 $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]^+$ après passage par les ions m/e 238 $[\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{OS}]^+$ et m/e 210 $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}]^+$. L'ion m/e 178 provient également de la décomposition de l'ion métastable m/e 221 $[\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}]^+$ qui par perte du groupement méthyle, engendre l'ion m/e 206 $[\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}]^+$ celui-ci éliminant une molécule d'oxyde de carbone. L'ion m/e 178 engendre le fragment m/e 152 par perte d'une molécule d'acétylène (schéma 2).

SCHEMA 1

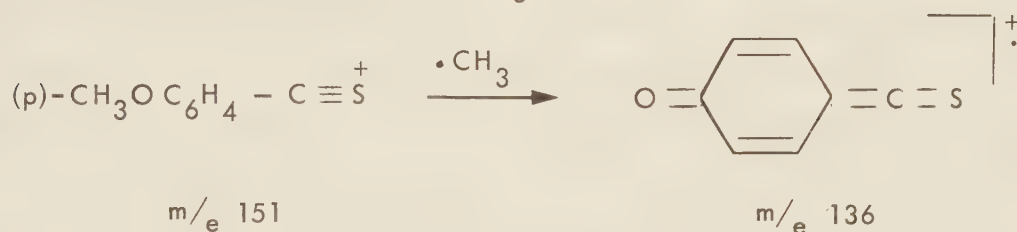


SCHEMA 2



L'analyse du spectre de l'homologue deutérié montre que l'ion m/e 255 $[C_{16}H_{13}DOS]^+$ engendre l'ion m/e 254 $[C_{16}H_{12}DOS]^+$ par perte d'hydrogène. Celui-ci peut provenir soit du carbone en position 3, soit du groupement phényle porté par la thiochalcone éthylénique. L'indétermination pourrait être levée en deutérant sélectivement en position 3. Comme pour le composé non deutérié, l'ion m/e 179 $[C_{14}H_9D]^+$ provient soit du fragment m/e 255 après passage par les ions m/e 239 $[C_{15}H_9DOS]^+$ et m/e 211 $[C_{14}H_9DS]^+$ soit du fragment m/e 222 $[C_{14}H_{12}DO]^+$ par l'intermédiaire de m/e 207 $[C_{15}H_9DO]^+$.

On retrouve dans les spectres l'ion m/e 151 $[C_8H_7OS]^+$ qui, par perte du groupement méthyle, engendre l'ion m/e 136.



2.2.2. Confirmation du sens de l'addition Diels-Alder par un calcul de perturbation selon Klopman

Au laboratoire, N'Guessan a calculé les énergies d'interaction des deux réactifs (32), l'une des molécules jouant le rôle de diène, l'autre celui de diénophile. Il utilise pour les calculs la théorie des perturbations de Klopman (33). Lorsqu'un réactif R s'approche d'un réactif S, Klopman propose pour calculer l'énergie d'interaction la formule générale suivante :

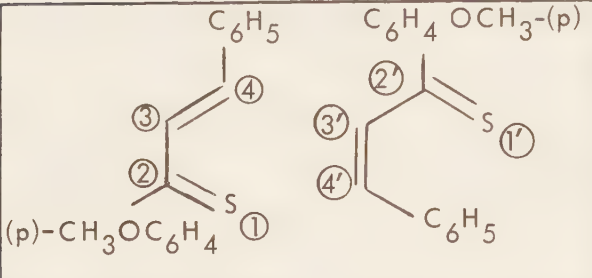
$$E_{\text{Total}} = -q_r q_s \frac{\Gamma}{\epsilon} + \Delta_{\text{Solv}} + \sum_m^{\text{occ}} \sum_n^{\text{inocc}} \frac{2 (C_s^m)^2 (C_r^n)^2 \beta_{rs}}{E_m^* - E_n^*}$$

- * r et s sont les atomes de R et S susceptibles de s'unir pour former une liaison covalente lors de la réaction
- * q_r : charge totale π de r
- * q_s : charge totale π de s
- * Γ : terme de répulsion coulombienne entre les atomes r et s.
- * ϵ : constante diélectrique locale du solvant
- * C_r^m et C_s^n sont les coefficients des atomes r et s respectivement dans les orbitales m et n
- * Δ_{Solv} : énergie de désolvatation.

- * β_{rs} : paramètre de liaison sera défini pour les calculs C N D O par
 $\beta_{rs} = \beta_{rs}^0 S_{rs}$ ou S_{rs} est l'intégrale de recouvrement.

Comme nous l'a indiqué M. le Professeur N'Guyen Trong Anh, le calcul de l'interaction entre 2 centres (1-4' ou 1-3') détermine le sens de l'addition des deux autres. En se plaçant dans le cadre d'une réaction guidée par les orbitales la formule précédente simplifiée s'écrit :

$$\Delta E_{rs} = \frac{2(C_r^{HO})^2 (C_s^{BV})^2 \beta_{rs}^2}{E_{BV}' - E_{HO}} + \frac{2(C_r^{BV})^2 (C_s^{HO})^2 \beta_{rs}^2}{E_{BV} - E_{HO}'}$$

	ΔE 1-4' Kcal/mole	ΔE 1-3' Kcal/mole
	0,6711	0,3327

Comme le montre le tableau ci-dessus, les énergies de perturbation calculées confirmeraient une attaque plus favorable dans le cas de 1-4' que dans celui de 1-3'. Les résultats de ces calculs vont dans le même sens que l'expérience.

3 - EPIMERISATION DU COMPOSE BLANC BLEUTE

Lorsque l'on chauffe le composé 1 dans l'acide acétique à reflux ou sans solvant au-dessus de son point de fusion le composé bleu 1 s'isomérise en un composé rouge 3 fondant à 172-173°. L'analyse confirme qu'il s'agit bien d'un isomère.

Analyse: $C_{32}H_{28}O_2S_2$

Calc. %	C	75,55	H	5,54	S	12,60
Tr. %		75,38		5,45		12,71

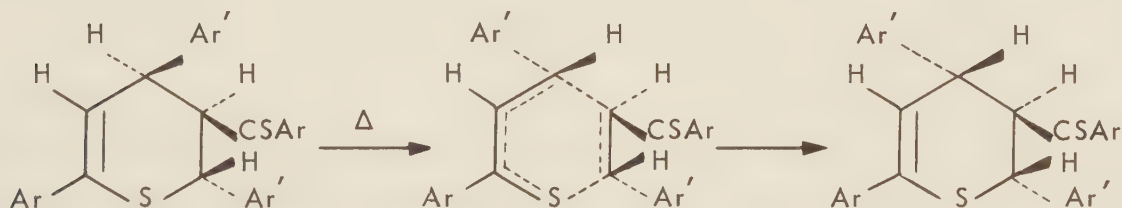
La masse molaire a été déterminée par osmométrie et a confirmé la formule $C_{32}H_{28}O_2S_2$. Bien que les composés soient de couleurs différentes (blanc-bleuté et rosé), les spectres U.V. et visibles présentent une grande analogie.

Une investigation en R.M.N. a montré que l'isomérisation intervenait vers 110°C. Le spectre est difficile à interpréter. La transformation ci-dessus ne semble pas réversible : on peut donc rejeter l'hypothèse d'une interconversion de conformères.

Quelques essais exploratoires effectués avec d'autres magnésiens (par exemple $(p)\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$) sur le même vinylogue de thioamide, conduisent à des composés ayant le même type de spectre R.M.N. que 3 : il s'agit d'huiles rouges que nous n'avons pu cristalliser.

Il apparaît donc à la vue de cette analyse que l'action du bromure de phénylmagnésium sur le N,N-diéthyl amino-3 (p)-méthoxyphényl-1 propènethione-1 conduirait au produit cinétique d'addition. Il y aurait passage au composé thermodynamique par chauffage à 110°C .

Plutôt qu'une épimérisation au niveau du carbone 4 sans rupture de cycle, il semble plus vraisemblable d'envisager une rupture de cycle suivie d'une fermeture aboutissant à une structure moins encombrée où les groupements aromatiques liés à deux carbones voisins du cycle sont en trans l'un par rapport à l'autre :



Représentés en conformation demi-chaise, le produit de départ et le produit de conversion s'écrivent :



$\text{Ar} = (p)\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

$\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_5$

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - REACTION DU BROMURE DE PHENYL-MAGNESIUM SUR LA N,N-DIETHYLAMINO-3 (p)-METHOXYPHENYL-1 PROPENE-2 THIONE-1

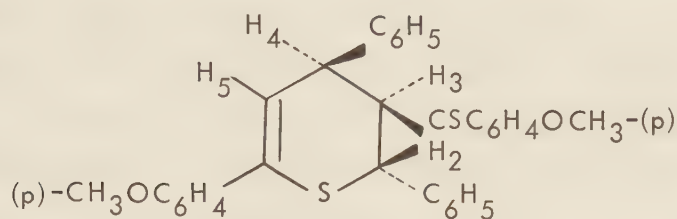
A 0,05 atome gramme de magnésium dans 50 cm³ d'éthersulfurique anhydre refroidi à 0°C, on ajoute goutte-à-goutte, 0,05 mole de bromobenzène dans 25 cm³ d'éther sulfurique. (Pour démarrer la réaction, ajouter quelques gouttes de dibromométhane). L'addition terminée, on maintient l'agitation pendant 2 à 3 heures à température ambiante jusqu'à quasi disparition des copeaux de magnésium. On refroidit de nouveau la solution vers 0°C. On ajoute alors très lentement en 2 heures, 0,025 mole de N,N-diéthylamino-3(p)-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1 dans 25 cm³ de tétrahydrofurane. L'addition terminée, la solution prend une coloration orangée. On agite 1 heure à température ambiante et 1 heure à reflux de l'éther sulfurique. On refroidit de nouveau vers 0°C et on hydrolyse par une solution saturée en chlorure d'ammonium. La couche organique étherée, abondamment lavée à l'eau, est séchée sur sulfate de sodium. Pendant la distillation de l'éther sulfurique, un précipité bleu apparaît. On cristallise dans un mélange éthanol-acétate d'éthyle-benzène. Produit blanc-bleuté (Rdt : 35 %, F°C : 151-152; M = 508).

Analyse C ₃₂ H ₂₈ O ₂ S ₂	Calc % : C	75,55	H	5,54	S	12,60
	Tr. % :	75,38		5,45		12,71

Les rendements ne semblent pas être affectés lors du remplacement de la diéthylamine par une autre alkylamine. Toutefois, certaines aminopropènethiones peuvent occasionner des difficultés quant à leur solubilité dans le tétrahydrofurane.

En ce qui concerne l'action du phényl magnésium sur la N,N-diéthylamino-3 (p)-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1 deutériée sur le carbone en α du thiocarbo-nyle, on ne modifie en rien le mode opératoire précédent.

Diphényl-2,4 (p)-méthoxyphényl-6 (p)-méthoxythiobenzoyl-3 dihydro-3,4 2H-thio-
pyranne



Spectre R.M.N. (Solvant CDCl₃)

Déplacements chimiques		Couplages
H ₂ : 1 doublet	δ = 4,99	J _{H₂ - H₃} = 11 Hz J _{H₃ - H₄} = 3,6 Hz J _{H₄ - H₅} = 6,6 Hz
H ₃ : 1 multiplet	δ = 5,25	
H ₄ : 1 multiplet	δ = 4,03	
H ₅ : 1 doublet	δ = 6,23	J _{H_o - H_m} = 8,6 Hz J _{H_o - H_m} = 9 Hz
3H(CH ₃ O) : 1 singulet	δ = 3,76	
3H(CH ₃ O) : 1 singulet	δ = 3,82	
-C ₆ H ₄ - { 2H _m : 1 doublet	δ = 6,82	J _{H_o - H_m} = 9 Hz
{ 2H _o : 1 doublet	δ = 7,42	
-CS-C ₆ H ₄ - { 2H _m : 1 doublet	δ = 6,84	
{ 2H _o : 1 doublet	δ = 7,76	
10H aromatiques : 1 multiplet	δ = 6,91 - 7,33	

Spectre de masse : intensité relative

m/e (I%)	
442 (1) ; 386 (1) ; 372 (1) ; 325 (1) ; 324 (4) ; 255 (14) ;	
254 (59) ; 253 (100) ; 239 (5) ; 238 (8) ; 223 (5) ; 222 (6) ;	
221 (16) ; 210 (8) ; 206 (6) ; 178 (12) ; 165 (3) ; 151 (9) ;	
136 (3) ; 127 (5) ; 115 (5) ; 108 (3) ; 89 (3) ; 77 (6) ;	
69 (2) ; 63 (3) ; 51 (2) ; 45 (3) ; [t _s °C : 130 ; t _{i.d.} °C : 150.]	

2 - DESULFURATION PAR LE NICKEL DE RANEY DU DIPHENYL - 2,4 (p)- METHOXYPHENYL-6 (p)-METHOXYTHIOBENZOYL-3 DIHYDRO -3,4 2H- THIOPYRANNE

On porte à reflux pendant 8 heures et sous agitation mécanique, 4 g du composé à désulfurer et 48 g de nickel de Raney dans 100 cm³ d'éthanol. On filtre le nickel de Raney qui est ensuite lavé à l'éthanol bouillant. Après réunification des couches alcooliques, on distille l'éthanol sous pression réduite. Le résidu est chromatographié sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau. Après évaporation de l'éluant, on recueille l'hydrocarbure saturé. Huile translucide. (Rdt : 45 %).

Analyse: C ₃₂ H ₃₄ O ₂	Calc. % :	C 85,29	H 7,60
	Tr. % :	85,14	7,41

3 - OXYDATION DU DIPHENYL - 2,4 (p)- METHOXYPHENYL - 6 (p)- METHOXYTHIOBENZOYL-3 DIHYDRO -3,4 2H- THIOPYRANNE

3.1 - Oxydation par l'acétate mercurique

On dissout 1,45 g du produit à oxyder dans 10 cm³ d'acétone et 20 cm³ d'acide acétique. Sous agitation, on ajoute par petites portions 1,45 g d'acétate mercurique et on chauffe à reflux de l'acide acétique. Après refroidissement on dilue la solution à l'eau et on reprend par du benzène. Après lavage de la couche organique jusqu'à neutralité on distille le benzène. On cristallise le précipité formé dans un mélange éthanol-acétate d'éthyle. Produit blanc. (Rdt : 64 %; F° C : 99-100; $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ KBr=1655 cm⁻¹).

3.2 - Action de l'oxyde de benzonitrile

A 0,004 mole du produit à oxyder dans 40 cm³ de benzène anhydre, on ajoute sous agitation magnétique, 0,004 mole d'oxyde de benzonitrile. On note un éclaircissement de la coloration de la solution. On maintient l'agitation pendant 30 minutes, puis on laisse la solution au repos pendant 6 heures. Après addition de 0,01 mole de triéthylamine, on filtre le chlorhydrate formé ; la solution benzénique concentrée est chromatographiée sur alumine neutre désactivée par 5% d'eau. Après évaporation de l'éluant, on cristallise dans un mélange éthanol-acétate d'éthyle. (Rdt : 40 %).

4 - TRANSFORMATION THERMIQUE DU DIPHENYL - 2,4 (p)-METHOXYPHENYL - 6 (p) - METHOXYTHIOBENZOYL - 3 DIHYDRO - 3,4 2H - THIOPYRANNE.

On chauffe 1 heure à reflux sous agitation magnétique 0,5 g de diphényl-2,4 (p)-méthoxyphényl-6 (p)-méthoxythiobenzoyl-3 dihydro-3,4 2H-thiopyranne dans 15 cm³ d'acide acétique. Un précipité apparaît par refroidissement de la solution acétique. On filtre et on cristallise dans un mélange éthanol-acétate d'éthyle. Produit rosé. (Rdt : 50 % ; F°C : 174 - 175).

Analyse: C ₃₂ H ₂₈ O ₂ S ₂	Calc. % :	C 75,55	H 5,54	S 12,60
	Tr. % :	75,51	5,43	12,63

Le chauffage pendant 1 heure en milieu pyridinique ou à la température de fusion donne les mêmes résultats qu'en milieu acétique.

5 - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE A HAUTE TEMPERATURE

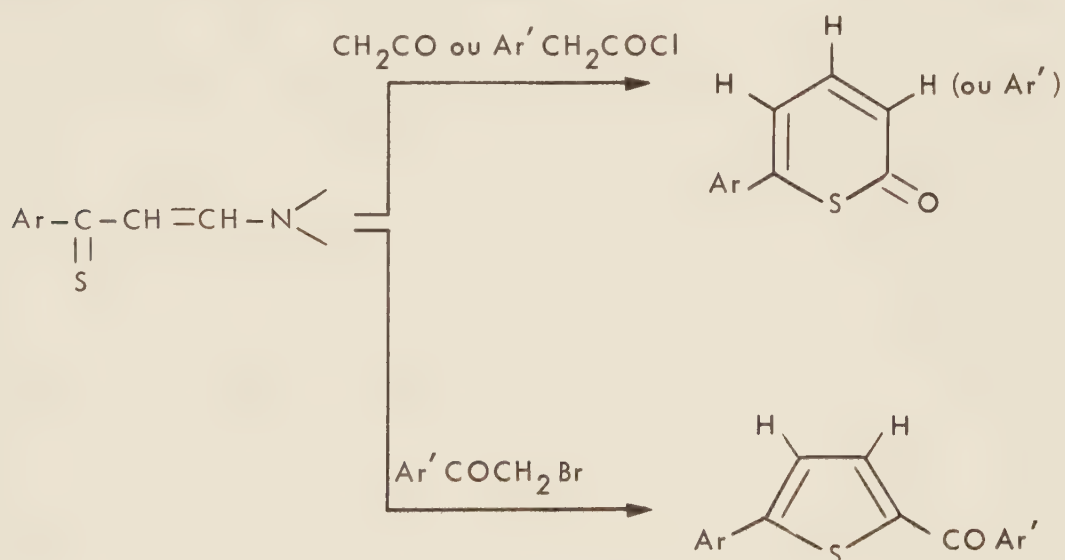
La résonance magnétique nucléaire à haute température nous a permis de trouver la température d'isomérisation du diphényl-2,4 (p)-méthoxyphényl-6 (p)-méthoxythiobenzoyl-3 dihydro-3,4 2H-thiopyranne. Le choix du solvant doit répondre à des critères bien définis. Il doit solubiliser le produit à température ambiante et posséder une température d'ébullition supérieure à la température à laquelle l'isomérisation étudiée va se produire. Dans notre cas, nous avons utilisé le tétrachloroéthane (Eb₇₆₀[°] : 140-146). Nous avons effectué des enregistrements de spectre tous les dix degrés entre 40°C et 120°C. L'isomérisation intervient vers 110°. Après passage à haute température, nous effectuons de nouveau un enregistrement à 40°C, le spectre présente la même allure que lors de son enregistrement à 115°C. On peut donc rejeter l'hypothèse d'une interconversion de conformères.

■■■■■■■

TROISIEME PARTIE

INTRODUCTION

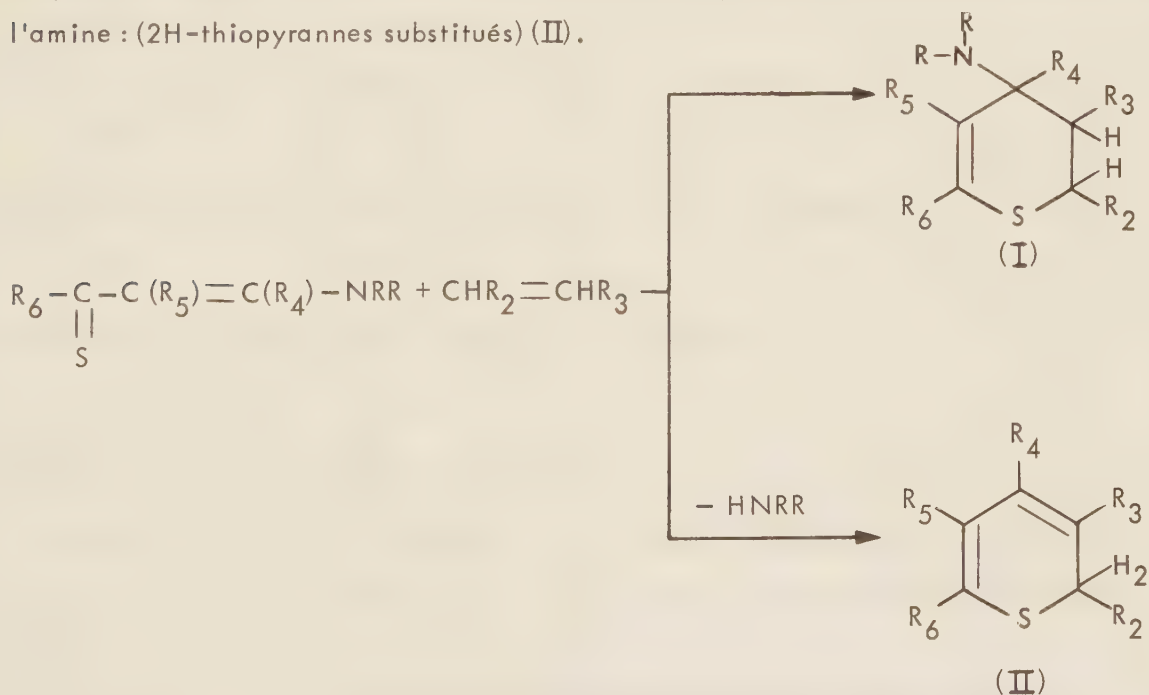
Des réactions de cycloaddition-1,4/élimination sur les vinylogues de thioamides avaient été effectuées par J.C. Meslin (34,35). Ainsi, le cétène et les chlorures des acides phénylacétiques conduisent aux 2H-thiopyrannones-2, les arylbromométhylcétones fournissent les acyl-2 thiophènes



CHAPITRE I

ACTION DES DIENOPHILES LINEAIRES SUR LES VINYLOGUES DE THIOAMIDES ET DE DITHIOCARBAMATES

Nous avons pensé généraliser ce type de réaction en opposant, dans un premier temps, les diénophiles linéaires usuels $\text{CHR}_2=\text{CHR}_3$ aux vinylogues de thioamides et de dithiocarbamates $\text{R}_6-\text{CS}-\text{CR}_5=\text{CR}_4-\text{NRR}$ (36, 37). Cette réaction conduit soit aux composés de cycloaddition sur le soufre et sur le carbone en α de l'azote : (amino-4 dihydro-3,4 2H-thiopyrannes substitués) (I), soit de cycloaddition suivie d'élimination de l'amine : (2H-thiopyrannes substitués) (II).



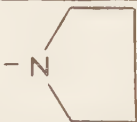
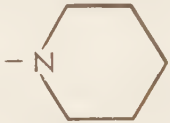
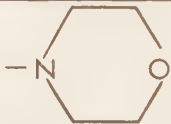
1 - ETUDE DE LA REACTION

1.1 - Nature des produits en présence et conditions expérimentales

Tableau 1 – $\text{CHR}_2 = \text{CHR}_3$

R_2	H	H	H	H	H	H	H	CH_3	C_6H_5
R_3	C_6H_5	CN	CHO	COCH_3	COOCH_3	COOC_2H_5	CONH_2	CHO	CHO

Tableau 2 – $\text{R}_6 - \underset{\text{S}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{C}(\text{R}_5) = \text{C}(\text{R}_4) - \text{NRR}$

R_6	R_5	R_4	$-\text{N} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix}$	(Réf.)
Ar	H	H	aliphatique	(38, 39, 40)
C_6H_5	Cl	H		(41)
C_6H_5	H	C_6H_5		(42)
CH_3	H	H	$-\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	(43)
CH_3S	C_6H_5	H		(44, 45)

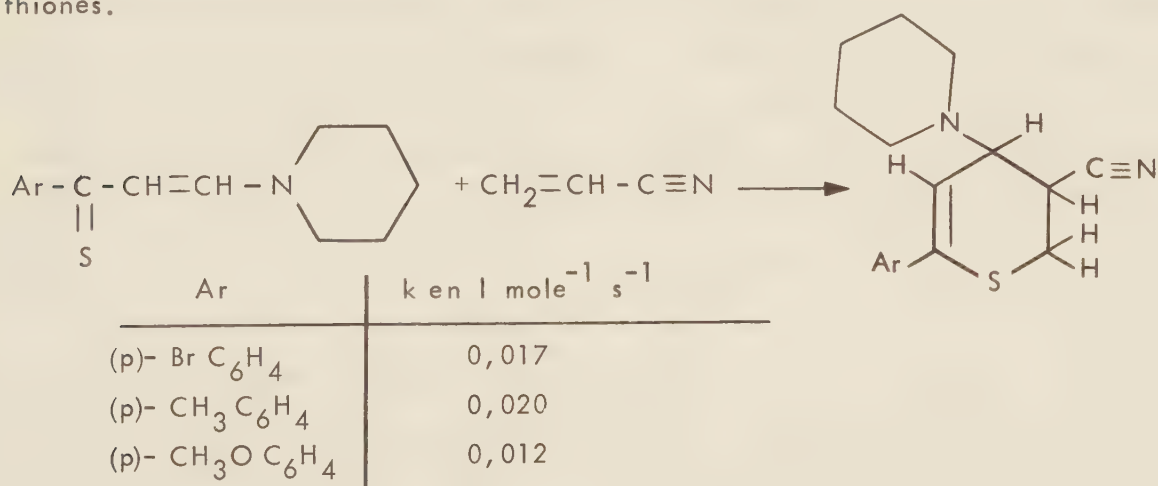
Les différents diénophiles mentionnés dans le tableau 1 ont été opposés aux différents types de vinylogues de thioamides du tableau 2. On effectue la réaction dans le benzène et on la suit par chromatographie ponctuelle sur plaque (gel de silice). La purification des produits s'opère par chromatographie sur alumine.

1.2 - Influence de la température et des substituants sur la nature des composés isolés

Expérimentalement, à température d'ébullition du benzène, nous obtenons sélectivement les composés du type I ou II. Avec les diénophiles, nous isolons en général les composés d'addition/élimination. Dans le cas précis de l'acrylamide, nous obtenons les composés d'addition quels que soient les vinylogues de thioamides. Dans le cas de la (p)-bromophényl aminopropènethione, nous isolons les composés d'addition quels que soient les diénophiles. A plus basse température, il semble possible d'isoler les composés d'addition correspondant à des dérivés autres que l'acrylamide.

1.3 - Influence des substituants sur la vitesse de réaction

Dans quelques exemples particuliers, nous avons essayé de préciser l'influence des substituants des vinylogues de thioamides sur la vitesse de la réaction d'addition. Toutefois, les difficultés rencontrées (faible solubilité de certains vinylogues de thioamides et de l'acrylamide, précipitation aux basses températures, individualisation des signaux à suivre, imprécision des intégrations liée aux fortes dilutions, vitesse trop rapide de la réaction d'addition suivant la nature du diénophile) ont limité cette étude à la détermination des vitesses de réaction lorsque l'on oppose l'acrylonitrile aux aryl-1 pipéridino-3 propènethiones.

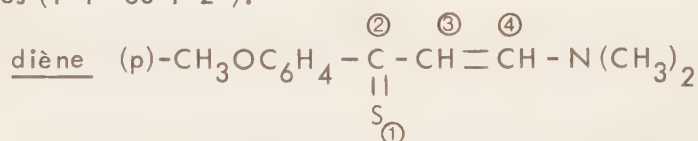


L'écart entre les différentes constantes de vitesse étant très faible, donc peu significatif, la nature du substituant en para du cycle aromatique ne semble pas influencer la vitesse de réaction dans les trois cas étudiés. Les constantes de vitesse des réactions demeurent sensiblement identiques lorsque le vinylogue de thioamide est substitué par un groupement diéthylamino ou pipéridino. Toutefois, la vitesse à laquelle s'effectue la réaction devient plus lente lorsque le vinylogue de thioamide est substitué par une amine aromatique.

1.4 - Sens de l'addition - Calculs théoriques

Les réactions de cycloaddition ont été étudiées tant d'un point de vue théorique que d'un point de vue expérimental (46, 47).

N'GUESSAN, au Laboratoire (48), a calculé les énergies d'interaction entre le diène et le diénophile selon les deux sens d'attaque possibles de ce dernier. Il utilise pour les calculs la formule décrite au chapitre précédent et concernant l'interaction entre 2 centres (1-1' ou 1-2').



diénophiles	ΔE 1-1' Kcal/mole	ΔE 1-2' Kcal/mole
$\begin{array}{c} \text{H} \textcircled{1} \quad \text{H} \textcircled{2} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$ acroléine	1,2497	0,8722
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \textcircled{1} \quad \text{H} \textcircled{2} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$ méthylvinylcétone	1,1983	0,9338
$\begin{array}{c} \text{H} \textcircled{1} \quad \text{H} \textcircled{2} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$ acrylamide	0,8917	0,6160
$\begin{array}{c} \text{H} \textcircled{1} \quad \text{H} \textcircled{2} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ acrylonitrile	1,1250	0,8942

Comme le montre le tableau précédent, les énergies de perturbation calculées entre un vinylogue de thioamide et différents diénophiles donnent une attaque favorable pour le cas 1-1' au détriment de 1-2'. Ces calculs vont dans le même sens que les données expérimentales.

2 - STRUCTURE DES PRODUITS OBTENUS

2.1 - Amino-4 dihydro-3,4 2H-thiopyranes substitués

A la température d'ébullition du solvant, l'acrylamide réagit sur les vinylogues de thioamides pour donner le composé de cycloaddition. La structure amino-4 aryl-6 dihydro-3,4 2H-thiopyranne carboxamides-3, déterminée par R.M.N. (cf. tableau 3) se présenterait sous une forme demi-chaise (31, 37) dont la conformation préférentielle serait celle représentée par la fig. A.

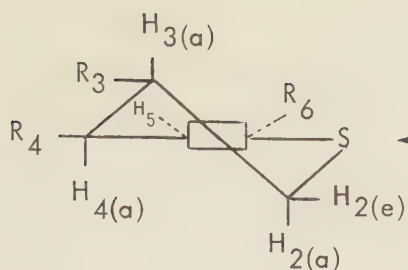


Fig. A

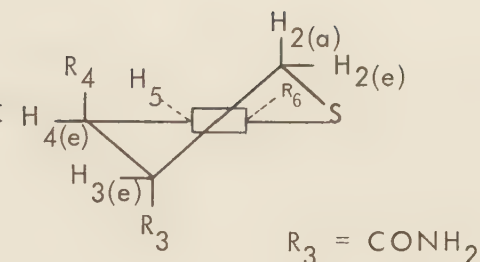


Fig. B

$R_3 = \text{CONH}_2$

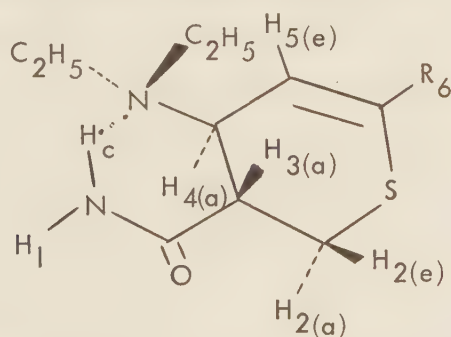
$R_4 = -\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$

$\text{H}_{2(a)}$ et H_3 couplés de 11,2 Hz sont en position transdiaxiale. $\text{H}_{2(e)}$ et H_3 couplés de 2,6 Hz sont en position équatoriale-axiale. H_3 et H_4 couplés de 10,8 Hz sont en position axiale-axiale. Cette conformation serait confirmée par deux éléments relatifs à l'analyse des spectres R.M.N.

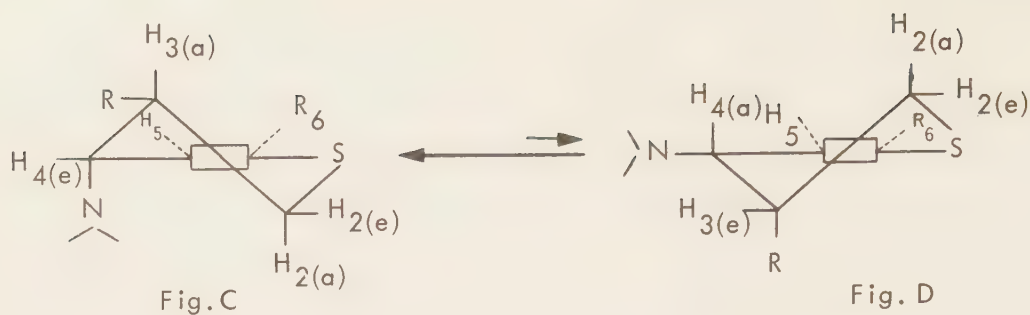
– les déplacements chimiques des deux hydrogènes du groupement amidique sont très différenciés ($\Delta\delta \approx 3.10^{-6}$) ;

– lorsqu'en position 4 nous avons un groupement diéthylamino, on observe une non-équivalence magnétique au niveau des hydrogènes du groupement méthylénique.

Les phénomènes propres aux deux observations précédentes pourraient être liés. Dans le groupement $R_3 = \text{CONH}_2$, l'hydrogène le plus déplacé vers les champs faibles serait chélaté avec l'atome d'azote du groupement $R_4 = -\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Cette asymétrie au niveau de l'azote serait l'une des causes de la non équivalence des hydrogènes des CH_2 . Dans cette hypothèse, les groupements R_3 et R_4 créeraient ainsi un cycle qui ne peut exister que dans la conformation décrite précédemment (fig. A). Les caractéristiques R M N des composés étudiés figurent dans le tableau 3.



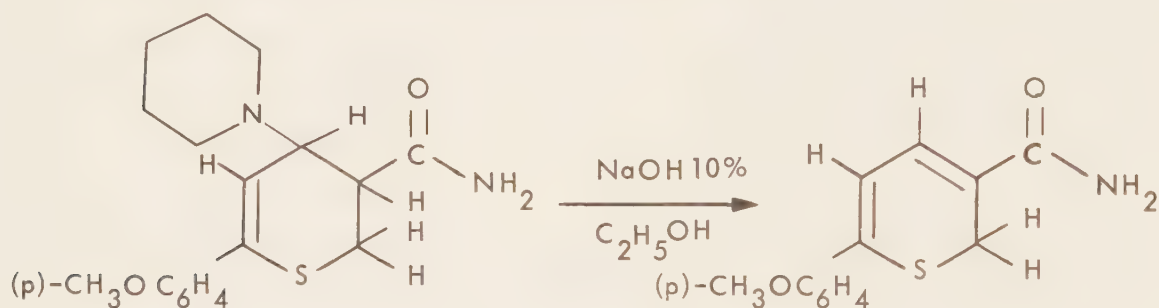
Les composés d'addition isolés en opérant à plus basse température et substitués en position 3 par un groupement différent de CONH_2 présentent des spectres R M N fortement couplés, difficilement analysables (49). Les quelques couplages déterminés permettraient d'envisager une conformation préférentielle : H_4 et H_5 couplés de 4,8 Hz à 6 Hz (selon la nature des substituants en position 3) seraient en positions équatoriale-équatoriale. Les positions axiale-axiale de H_3 et de l'amine en 4 expliqueraient l'obtention du composé éliminé par la possibilité d'une transélimination (fig. C).



2.2 - 2H-thiopyranes substitués

Bien que nous les isolions spécifiquement en fin de réaction, les 2H-thiopyranes substitués proviennent des dihydro-3,4 2H-thiopyranes substitués par perte d'une molécule d'amine.

En effet, en traitant par exemple la (p)-méthoxyphényl-6 pipéridino-4 dihydro-3 2H-thiopyranne carboxamide-3 par une solution hydroalcoolique de soude, nous isolons le 2H-thiopyranne substitué correspondant.



Ces composés ont été assez peu étudiés. Il paraît intéressant d'en donner les caractéristiques R.M.N. (tableau 4). Une difficulté résultait dans l'indexation avec précision des déplacements chimiques correspondant aux protons H₄ et H₅. L'analyse des spectres des composés où un des deux protons est substitué par un noyau benzénique (Fig. E et Fig. F) ne peut lever l'indétermination. Dans les deux cas en effet les protons H₄ et H₅ apparaissent vers 6,85 . 10⁻⁶.

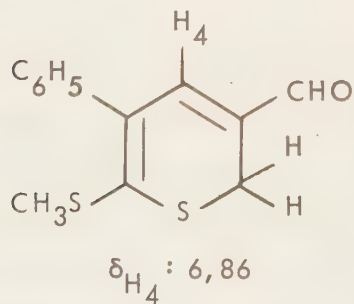


Fig. E

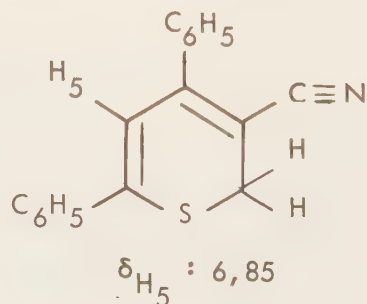
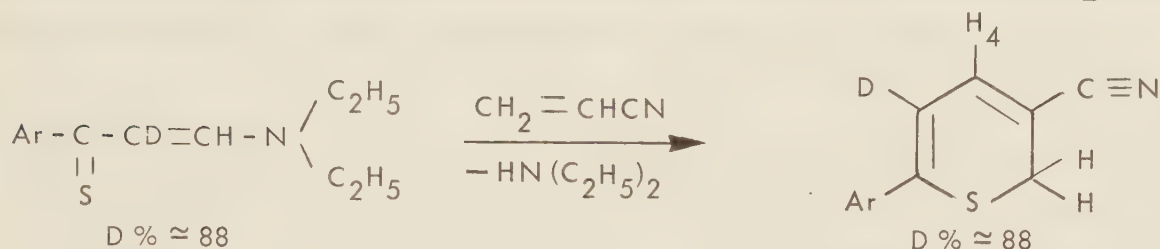


Fig. F

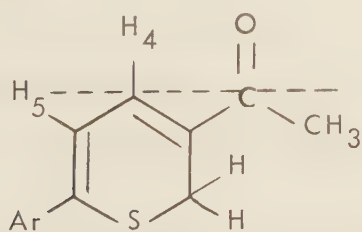
Cette ambiguïté d'attribution a été résolue en deutérant sélectivement la molécule en position 5. La deutérioration s'effectue en utilisant la méthode décrite par Duguay pour l'obtention des vinylogues de thioamides (voir chapitre précédent). Le taux de deutérioration des différents composés isolés aux différents stades se maintient remarquablement constant jusqu'au cyano-3 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne [88% D-5].



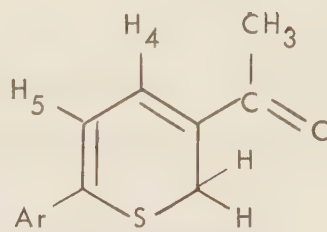
L'analyse des spectres montre que les protons H₄ et H₅ sont dans l'ensemble couplés de 6,6 Hz. La synthèse du composé deutérié, (de même que le couplage à longue distance J_{CH₂-H₄} ≈ 0,8 Hz) permet d'attribuer à H₄ un déplacement chimique généralement plus important qu'à H₅. Lorsque le substituant en position 2 est un groupement OC₂H₅ ou SC₂H₅ les protons méthyléniques de ces groupements présentent une non-équivalence magnétique (Tableau 4).

2.3 - Détermination de la conformation de l'acétyl-3 phényl-6 2H-thiopyranne

Il nous a semblé intéressant de déterminer la position dans l'espace du substituant acylé en position 3.



conformation A



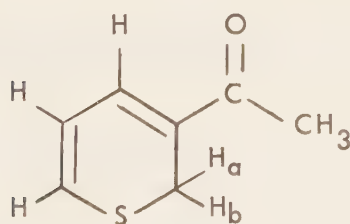
conformation B

Nous avons examiné les "effets de benzène" sur ces composés. Suivant Connolly et Mc Crindle (50) H₄ proche du plan de référence contenant le carbone du carbonyle et orthogonal à la direction C—O devrait être peu affecté par les effets

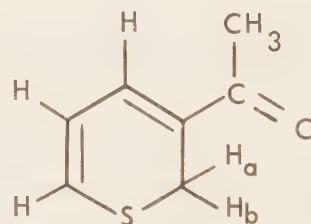
de solvant dans la conformation A. Par contre, dans la même conformation, H_5 situé en arrière du plan de référence subirait un effet diamagnétique par "complexation" avec le benzène. Dans la conformation B, tous les substituants de l'hétérocycle, situés en arrière du plan de référence subiraient des effets diamagnétiques analogues. La comparaison des spectres effectués dans CCl_4 et C_6D_6 à la concentration de 0,1 mole par litre montre des variations de déplacement chimique peu significatives ($\Delta\delta_{H_4} = 0,3 \cdot 10^{-6}$ $\Delta\delta_{H_5} = 0,7 \cdot 10^{-6}$).

Un autre essai de détermination de la disposition spatiale de la molécule a été entrepris par N'Guessan (48). Ce dernier a comparé le moment dipolaire de l'acétyl-3 phényl-6 2H-thiopyranne que nous avons mesuré avec les moments dipolaires de l'acétyl-3 2H-thiopyranne qu'il a calculés par la méthode C N D O en prenant comme hypothèse un cycle thiopyrannique plan.

Sur le tableau 10 se trouvent le diagramme des charges totales des principaux atomes des molécules étudiées ainsi que les moments dipolaires calculés. Généralement, les moments dipolaires calculés par la méthode C N D O sont inférieurs aux moments dipolaires expérimentaux correspondants. Le moment dipolaire expérimental de l'acétyl-3 phényl-6 2H-thiopyranne est de 1,74 D.



conformation A'



conformation B'

Ceci exclut la conformation B' pour laquelle, théoriquement, il obtient 3,44 D.

L'auteur a simulé la rotation du groupement acétyle de 30° en 30° . La valeur expérimentale est dépassée dès 60° . Considérant qu'il y a une certaine indétermination

entre 0° et 30° et examinant les charges totales des hydrogènes Ha et Hb (lors de la rotation, Hb et l'oxygène se trouvent du même côté du plan du restant de la molécule), l'auteur trouve des charges rigoureusement égales pour les molécules dont les substituants sont : $R = H$, $R = CN$ et $R = COCH_3$ (à 0° et 180°). Dans tous ces cas, les moments dipolaires seraient dans le plan de la molécule. Dans les autres cas, l'hydrogène Hb posséderait une charge nette positive beaucoup plus grande que Ha. En terme de résonance magnétique nucléaire, on pourrait dire que Hb subit un effet paramagnétique plus important que Ha. Comme la conformation B' est exclue, l'acétyl-3 2H-thiopyranne serait une molécule de conformation A'. En tout état de cause les conclusions précédentes ne sont bien étayées que dans l'hypothèse du cycle thiopyrannique plan. A l'appui de cette hypothèse, on pourrait avancer sous toutes réserves l'égalité des déplacements chimiques Ha et Hb dans le spectre de RMN de l'acétyl-3 phényl-6 2H-thiopyranne.

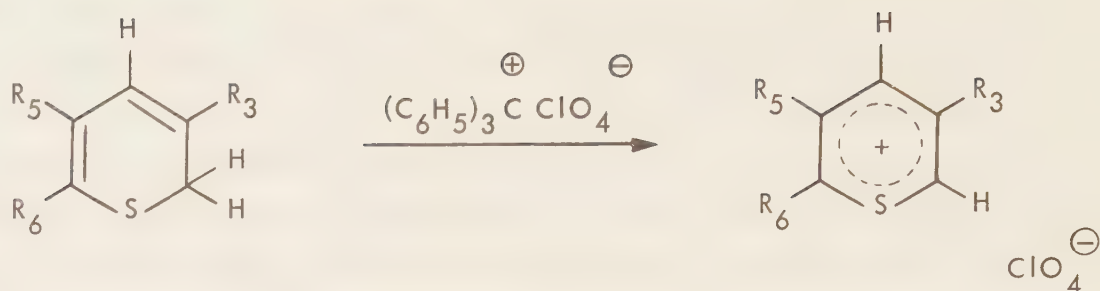
3 - PROPRIETES CHIMIQUES DES 2H-THIOPYRANNES SUBSTITUES

Les propriétés chimiques que nous avons étudiées sont liées d'une part à la mobilité des substituants en α du soufre intracyclique et d'autre part à la réactivité propre des groupements fonctionnels en position 3.

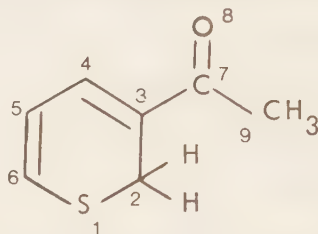
3.1 - Propriétés chimiques liées à la mobilité des substituants en α du soufre

L'action du perchlorate de triphénylméthyle, obtenu par action de l'acide perchlorique sur le triphénylcarbinol dans l'anhydride acétique (51), comme agent de synthèse des sels de pyrylium (52) ou de thiopyrylium (53, 54) a déjà été décrit.

Les 2H-thiopyrannes diversement substitués réagissent avec le perchlorate de triphénylméthyle pour conduire au perchlorate de thiopyrylium substitué correspondant avec de bons rendements (tableau 24).



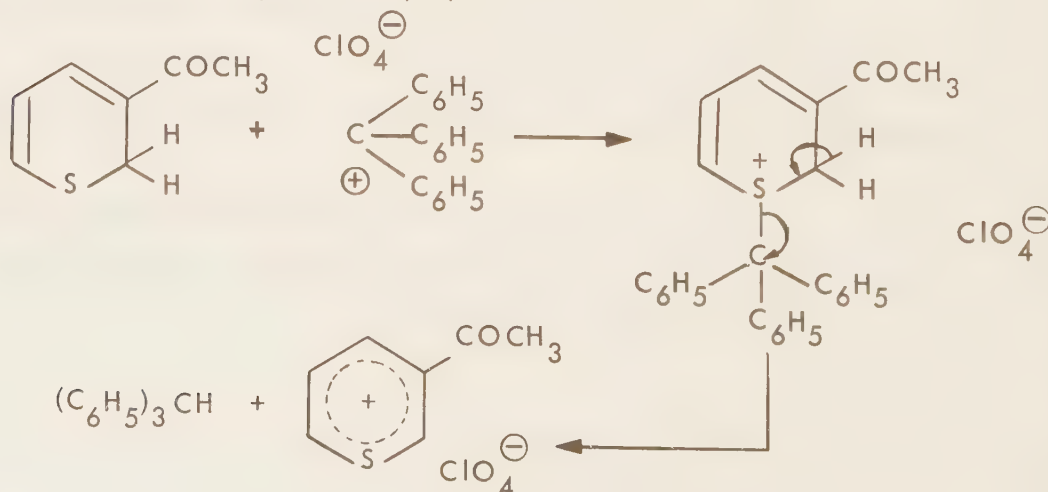
A l'examen des calculs effectués par N'Guessan sur les acyl-3 2H-thiopyranes, il semble que le soufre possède le plus important coefficient atomique Cp_z dans la plus haute orbitale occupée



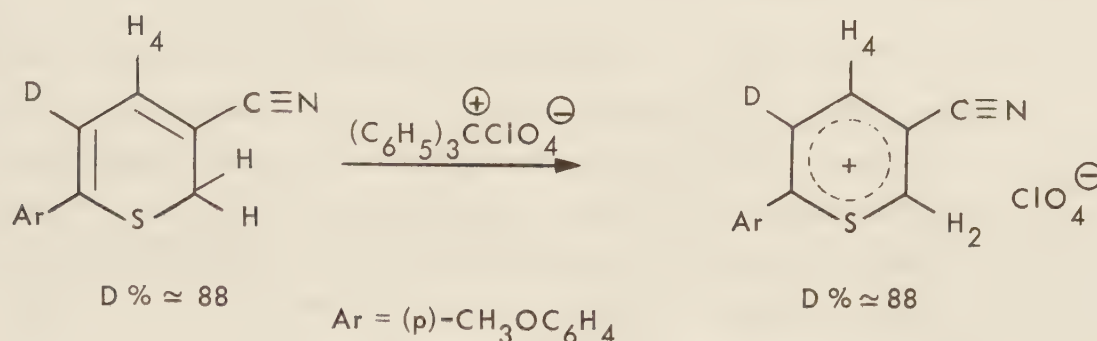
Cp_z	1	2	3	4	5	6	7	8	9
HO -0,3639	0,6729	-0,1426	0,3500	0,2438	-0,3382	-0,2973	-0,0182	-0,2338	0,0014
BV -0,0332	-0,1459	0,0430	0,4185	-0,4195	-0,3190	0,4303	0,2729	-0,3477	0,0071

L'action du perchlorate de triphénylméthyle débiterait par une attaque électrophile. La notion de charges frontières de Fukui suffirait pour envisager cette attaque sur le soufre.

Cette remarque nous permet de proposer le mécanisme suivant :



L'analyse des spectres R.M.N. de ces composés a été facilitée par la synthèse des 2H-thiopyrannes deutériés en position 5 selon la méthode décrite précédemment



Le mode d'obtention du perchlorate de thiopyrylium substitué ne modifie pas le pourcentage de deutériation. De l'analyse des spectres R.M.N. de ces composés (tableau 5), il résulte que le proton en α du soufre intracyclique apparaît vers les champs plus faibles ($\delta_{\text{H}_2} \approx 10,5 \cdot 10^{-6}$), que les protons H_4 et H_5 ($\delta_{\text{H}_4} = \delta_{\text{H}_5} : 9,18 \cdot 10^{-6}$) dont les signaux sont confondus. L'analyse par spectrométrie de masse de ces composés sera étudiée ultérieurement.

L'analyse des fréquences de vibration de valence $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (KBr) montre que la conjugaison entre le cycle thiopyrannique et le carbonyle diminue lorsque l'on passe des 2H-thiopyrannes ($\bar{\nu}_{\text{CO}} \approx 1660 \text{ cm}^{-1}$) aux dihydro-3,4 2H-thiopyrannes substitués ($\bar{\nu}_{\text{CO}} \approx 1680 \text{ cm}^{-1}$) et aux perchlorates de thiopyrylium ($\bar{\nu}_{\text{CO}} \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$) tableaux 7, 8 et 9). Les perchlorates de thiopyrylium substitués en 3 apparaissent comme d'intéressants agents de synthèse (Schéma I). Le passage de ces composés aux triiodures correspondants s'effectue par addition d'acide iodhydrique à une suspension de perchlorate dans l'éthanol (55).

Par chauffage du perchlorate d'acétyl-3(p)-méthoxyphényl-6 thiopyrylium dans la pyridine en présence de soufre, on obtient l'acétyl-3(p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannethione-2. Ce composé avait été préalablement préparé au laboratoire par une autre méthode de synthèse (6).

L'action du bioxyde de manganèse (56,57) sur le perchlorate d'acétyl-3(p)-méthoxyphényl-6 thiopyrylium, à température d'ébullition du chloroforme, conduit à l'acétyl-3(p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannone-2 correspondante avec un très faible rendement. En effet, le produit principal isolé au cours de cette réaction correspond à l'acé-

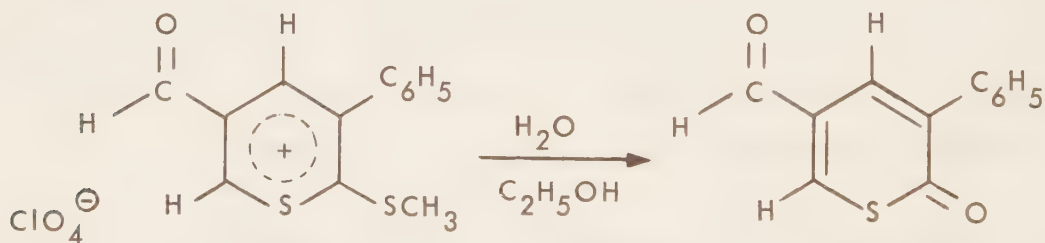
tyl-3 éthoxy-2 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne. La nature du produit le plus abondant s'explique par le fait que le chloroforme utilisé contient 2 % d'éthanol (dosage R.M.N.).

Par chauffage du perchlorate en solution éthanolique, on isole avec de bons rendements le 2H-thiopyranne substitué décrit précédemment. De même, en traitant le perchlorate en solution benzénique par l'éthanethiol, on isole l'éthylthio-2 2H-thiopyranne substitué. L'analyse des spectres R.M.N. montre que le couplage géminé relatif aux hydrogènes méthyléniques d'un groupement du type $X-CH_2-CH_3$ décroît en valeur absolue lorsque l'on passe pour l'hétéroatome X d'un soufre ($J_{H-H} = |13,2|$ Hz) à un oxygène ($J_{H-H} = |9,2|$ Hz).

L'action du perchlorate de triphénylméthyle sur les 2H-thiopyranes substitués en position 2 par les groupements OC_2H_5 ou SC_2H_5 conduit au perchlorate non substitué en position 2 (Schéma 1).

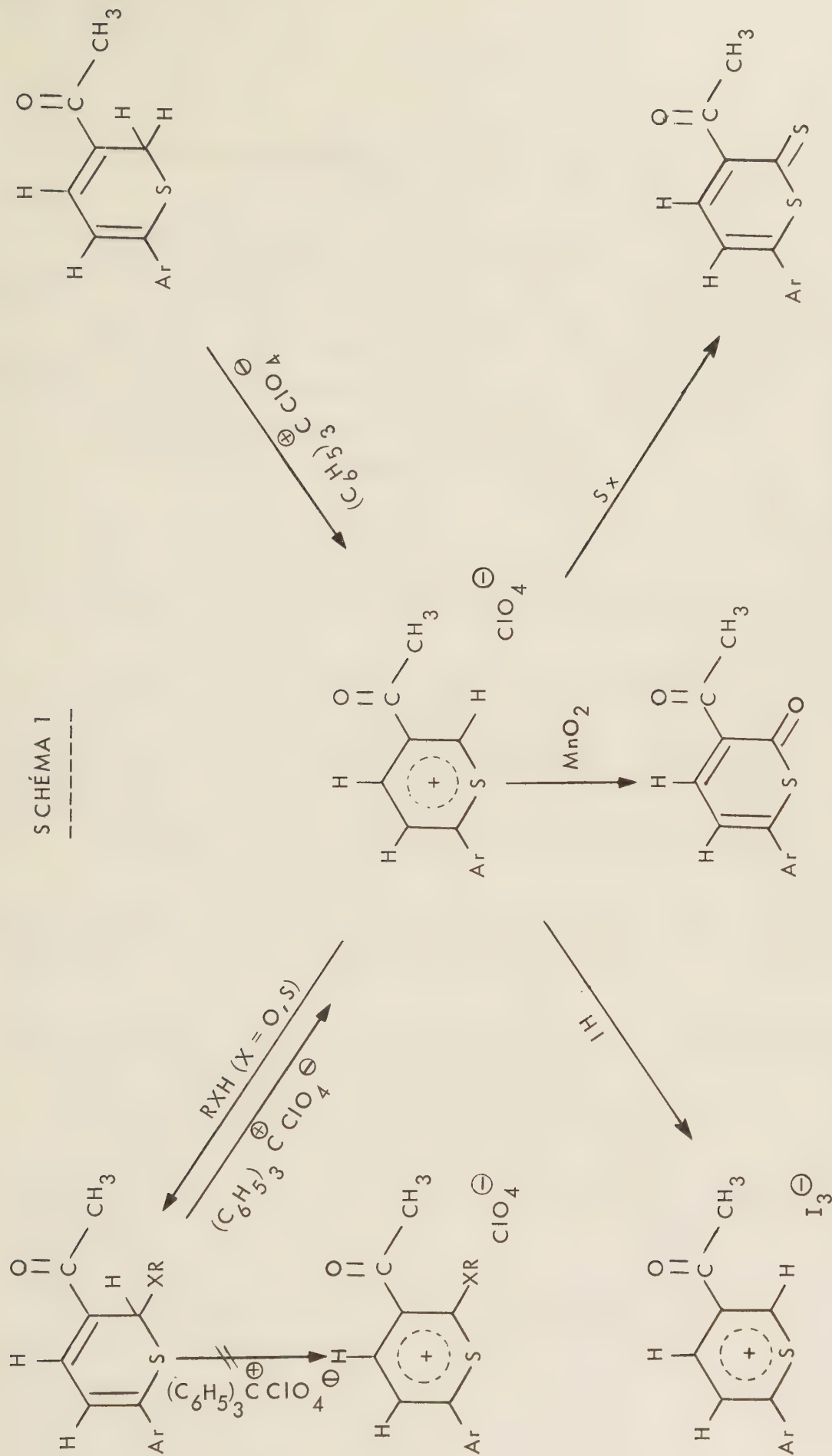
L'hydrolyse des sels d'éthylthio-2 thiopyrylium diversement substitués a été décrite (58).

Le chauffage du perchlorate de formyl-5 méthylthio-2 phényl-3 thiopyrylium en solution hydroalcoolique et benzénique conduit à la formyl-5 phényl-3 2H-thiopyrannone-2.



L'analyse des spectres R.M.N. de ce composé montre que les protons en position 4 et 6 sur le cycle hétéroatomique sont couplés de 2,4 Hz (Tableau 6).

SCHÉMA 1



Ar = (p)-CH₃OC₆H₄
R = C₂H₅

3.2 - Propriétés chimiques liées à la réactivité des groupements en position 3

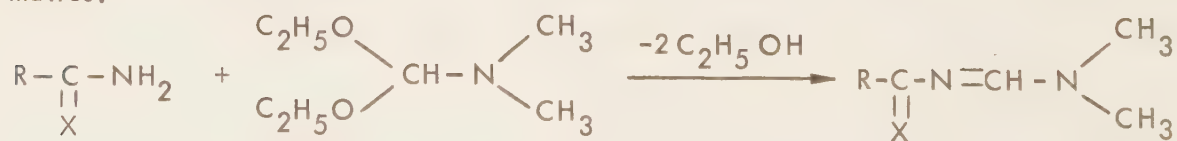
La conversion sélective de l'amino-4 (p)-méthoxyphényl-6 dihydro-3,4 2H-thiopyranne carboxamide-3 en (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne carboxamide-3 s'effectue par chauffage du composé aminé en milieu alcoolique et en présence de soude. En étendant cette réaction au dihydro-3,4 2H-thiopyranne substitué en position 3 par un groupement cyano, nous n'avons pu isoler le produit résultant de la seule élimination de l'amine mais nous avons obtenu celui correspondant en outre à l'hydrolyse de la fonction nitrile en fonction amide (Schéma 2).

La (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne carboxamide-3 (Schéma 2) réagit :

- avec le chlorure d'acétyle en milieu pyridinique pour conduire au composé diacétylé correspondant ;
- avec le perchlorate de triphénylméthyle pour donner le sel correspondant ;
- avec le diéthylacétal de la diméthylformamide pour conduire au (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne substitué en position 3 par un groupement cétoformamidinique. Ce type de réaction sera étudié ultérieurement. Par action du perchlorate de triphénylméthyle sur le composé obtenu, on isole le perchlorate correspondant.

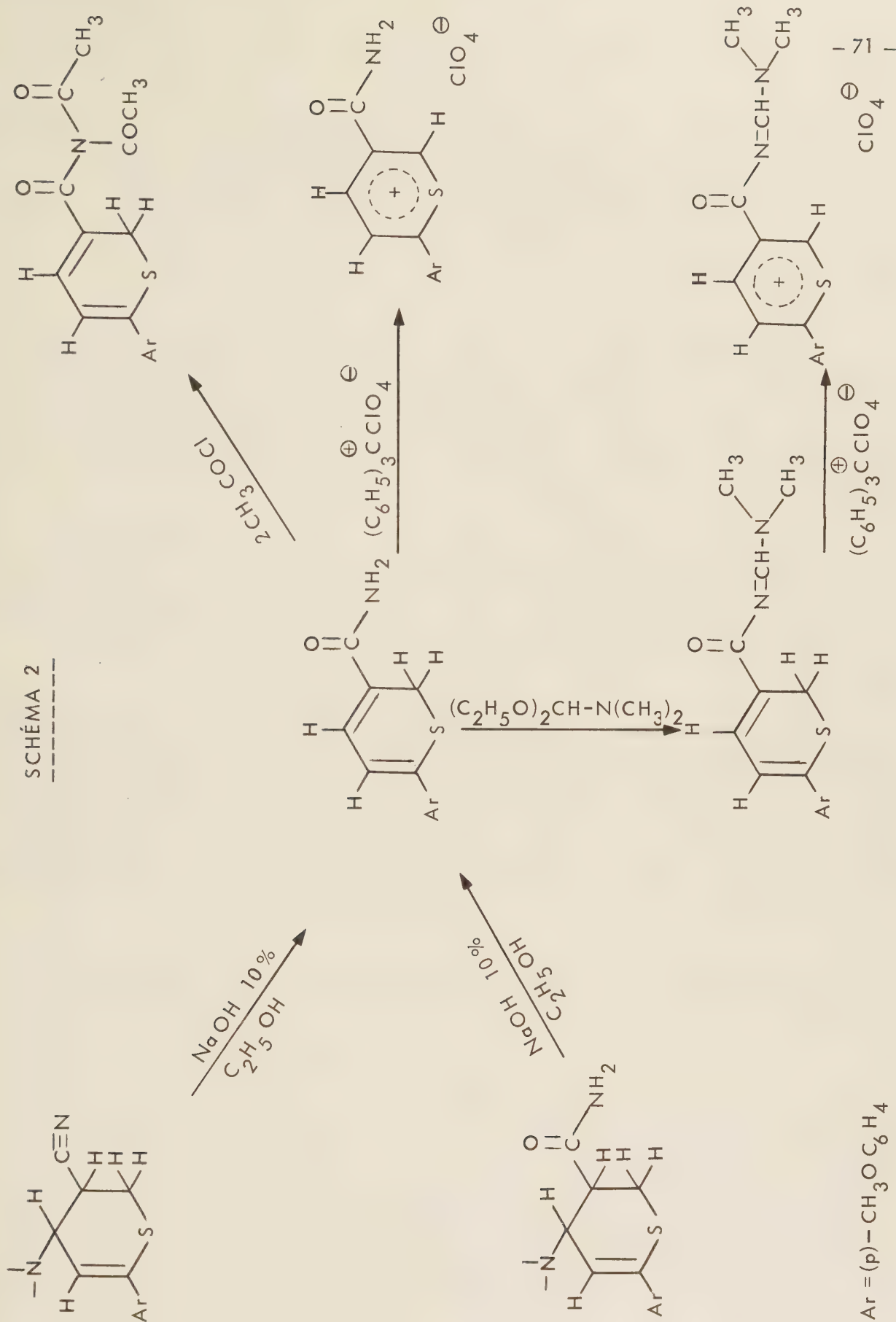
Il nous a semblé intéressant d'essayer de préparer des 2H-thiopyranes substitués en position 3 par un groupement thiocétoformamidinique : $\text{R}-\text{C}(\text{X})=\text{N}-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Ce substituant possède une structure très proche de celle des vinylogues de thioamides. Le groupement $-\text{CH}=\text{N}$ voisin du thiocarbonyle est ici remplacé par un atome d'azote. La synthèse de tels motifs avait été relatée dans un brevet déposé par H. Weidinger et H. Elingsfeld (59). La méthode indiquée consiste en une condensation du diéthylacétal de la diméthylformamide sur les amides ou les thioamides primaires.



X = O, S

SCHÉMA 2



Au laboratoire, Meslin (60) a montré que le groupement $\begin{array}{c} \text{S} \\ || \\ -\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ propre aux vinylogues de thioamides réagissait plus rapidement que le motif

$\begin{array}{c} \text{S} \\ || \\ -\text{C}-\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ propre aux N'-thioaroylformamidines dans les réactions d'addition 1-4.

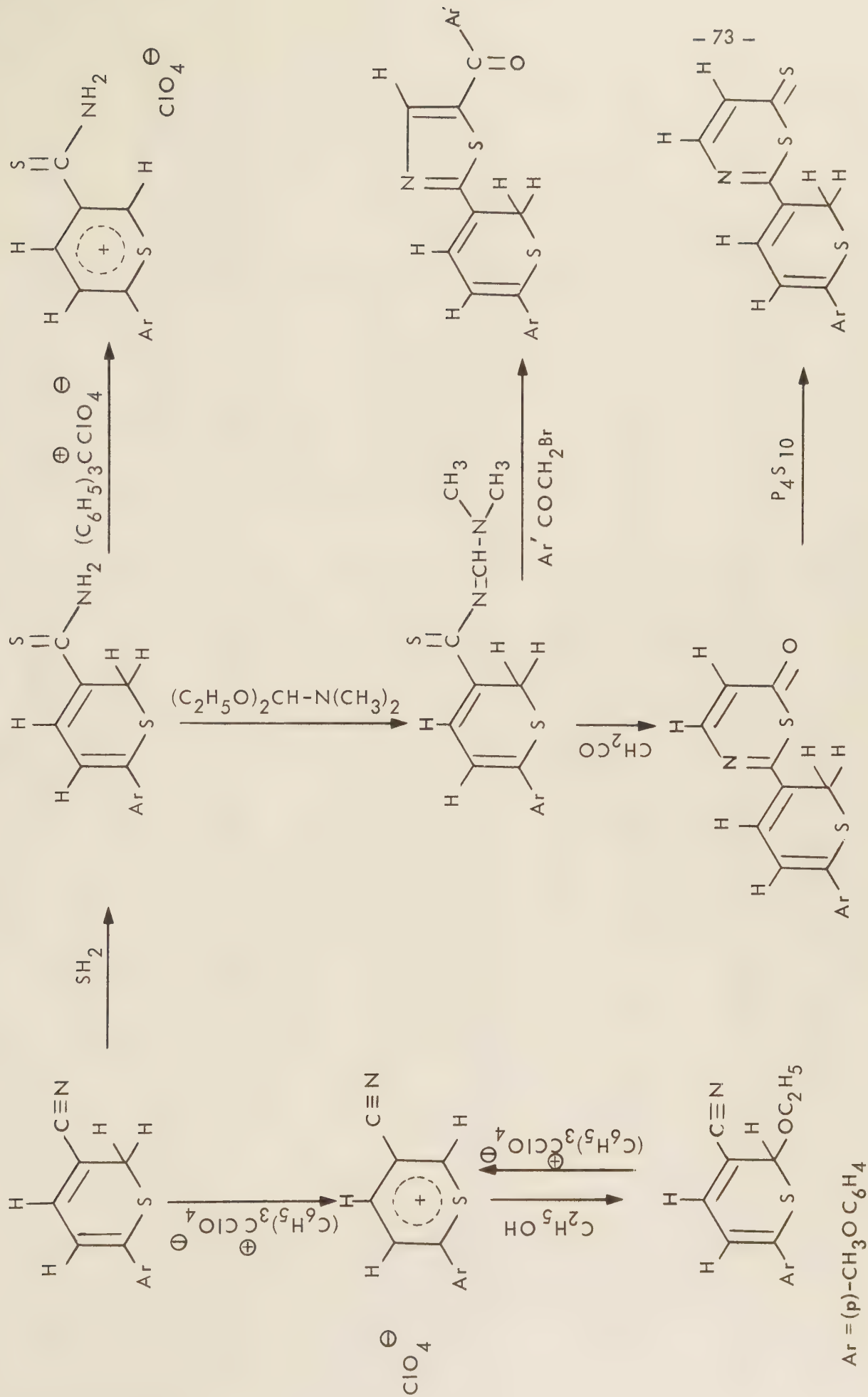
Le (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne substitué en position 3 par un groupement thioamide a été obtenu en traitant le composé nitrilique correspondant par H_2S en milieu basique. Par action du diéthylacétal de la diméthylformamide sur la thioamide obtenue, on isole le (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne substitué en position 3 par le groupement thiocétoformamidinique (Schéma 3).

L'action du bromure de (p)-bromophénacyle sur le motif $\begin{array}{c} \text{S} \\ || \\ -\text{C}-\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ du 2H-thiopyranne substitué préparé précédemment conduit après une réaction de cycloaddition 1,4 et une élimination du reste aminé au (p)-bromobenzoyl-5 [(p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranyl-3]-2 thiazole (Schéma 3).

En opposant le cétène au (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne substitué en position 3 par le groupement thiocétoformamidinique, on observe également une réaction de cycloaddition 1,4 qui conduit, après élimination du reste aminé à la [(p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranyl-3]-2 6H-thiazine-1,3 one-6. On convertit aisément ce composé, par l'intermédiaire du pentasulfure de phosphore, en [(p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranyl-3]-2 6H-thiazine-1,3 thione-6 (Schéma 3).

Les caractéristiques R.M.N. des composés étudiés ci-dessus figurent dans le tableau 6.

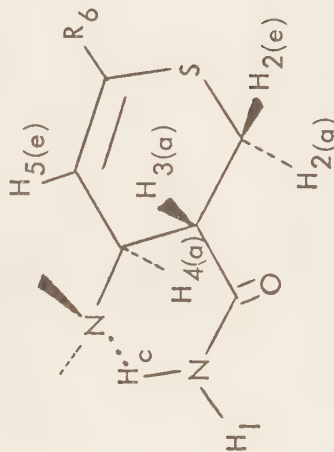
SCHÉMA 3



Ar = (p)-CH₃OC₆H₄

Tableau 3

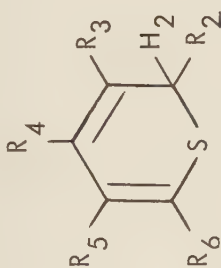
Spectre R.M.N. d'amino-4 aryl-6 dihydro-3,4 2H-thiopyranecarboxamides-3 (Solvant CDCl_3)



$\text{H}_2(\text{a})$	$\text{H}_2(\text{e})$	H_3	H_4	H_5	$\text{R}_3 = \text{CONH}_2$	$\text{R}_4 = \text{N} <$	R_6
$3,06$ (2 doublets) $J_{\text{H}_2(\text{a})-\text{H}_2(\text{e})} = 13,6\text{Hz}$ $J_{\text{H}_2(\text{a})-\text{H}_3} = 11,2\text{Hz}$	$3,48$ (2 doublets) $J_{\text{H}_2(\text{e})-\text{H}_2(\text{a})} = 13,6\text{Hz}$ $J_{\text{H}_2(\text{e})-\text{H}_3} = 2,6\text{Hz}$	$2,75$ (multiplet) $J_{\text{H}_3-\text{H}_2(\text{a})} = 11,2\text{Hz}$ $J_{\text{H}_3-\text{H}_2(\text{e})} = 2,6\text{Hz}$ $J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 10,6\text{Hz}$	$3,91$ (2 doublets) $J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 10,6\text{Hz}$ $J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 2,8\text{Hz}$	$5,91$ (doublet) $J_{\text{H}_5-\text{H}_4} = 2,8\text{Hz}$	$\text{NH}_1 : 5,81$ $\text{NH}_c : 8,85$	$\text{R}_4 = \text{pyrrolidino}$ $1,78 - 1,95$ $2,75 - 2,99$	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{Cl}$ C_6H_4 $7,31 \text{ et } 7,43$ (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$
$3,07$ (2 doublets) $J_{\text{H}_2(\text{a})-\text{H}_2(\text{e})} = 13 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}_2(\text{a})-\text{H}_3} = 11,4 \text{ Hz}$	$3,42$ (2 doublets) $J_{\text{H}_2(\text{e})-\text{H}_2(\text{a})} = 13 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}_2(\text{e})-\text{H}_3} = 2,6 \text{ Hz}$	$2,74$ (multiplet) $J_{\text{H}_3-\text{H}_2(\text{a})} = 11,4 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}_3-\text{H}_2(\text{e})} = 2,6 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 10,8 \text{ Hz}$	$3,68$ (2 doublets) $J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 10,8 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 2,6 \text{ Hz}$	$5,90$ (doublet) $J_{\text{H}_5-\text{H}_4} = 2,6 \text{ Hz}$	$\text{NH}_1 : 5,58$ $\text{NH}_c : 8,76$	$\text{R}_4 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\delta \text{CH}_3 : 2,44$ (singulet)	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{O}$ C_6H_4 $6,87 \text{ et } 7,45$ (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$
$3,18$ (2 doublets) $J_{\text{H}_2(\text{a})-\text{H}_2(\text{e})} = 13,6\text{Hz}$ $J_{\text{H}_2(\text{a})-\text{H}_3} = 11,2 \text{ Hz}$	$3,48$ (2 doublets) $J_{\text{H}_2(\text{e})-\text{H}_2(\text{a})} = 13,6\text{Hz}$ $J_{\text{H}_2(\text{e})-\text{H}_3} = 2,8 \text{ Hz}$	$2,82$ (multiplet) $J_{\text{H}_3-\text{H}_2(\text{a})} = 11,2\text{Hz}$ $J_{\text{H}_3-\text{H}_2(\text{e})} = 2,8 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 10,6 \text{ Hz}$	$3,87$ (2 doublets) $J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 10,6 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 2,8 \text{ Hz}$	$5,85$ (doublet) $J_{\text{H}_5-\text{H}_4} = 2,8\text{Hz}$	$\text{NH}_1 : 5,66$ $\text{NH}_c : 8,76$	$\text{R}_4 = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\delta \text{CH}_2 : 2,83 \text{ et } 2,59$ (multiplet) $J_{\text{H}-\text{H}} = 13,8 \text{ Hz}$ $\delta \text{CH}_3 : 1,14$ (triplet) $J_{\text{H}-\text{CH}_3} = 6,8\text{Hz et } 7,6\text{Hz}$	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{O}$ C_6H_4 $6,86 \text{ et } 7,45$ (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$

Tableau 4

Spectres de R.M.N. des 2H-thiopyranes substitués (Solvant CDCl_3)



H_2	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	
					$\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{S}$	protons aromatiques
$\text{R}_2 = \text{H}$ 3,59 (doublet) $\text{J}_{\text{CH}_2-\text{H}_4} = 0,8 \text{ Hz}$		$\text{R}_3 = \text{COCH}_3$ 2,29 (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 6,88 (doublet) $\text{J}_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 6,6 \text{ Hz}$	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,15 (doublet)	$\text{R}_6 = \text{CH}_3$ 2,07 (singulet)	
$\text{R}_2 = \text{H}$ 3,64 (singulet)		$\text{R}_3 = \text{CHO}$ 9,50 (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 6,86 (singulet)	$\text{R}_5 = \text{C}_6\text{H}_5$ 7,32 (singulet)	$\text{R}_6 = \text{CH}_3\text{S}$ 2,32 (singulet)	
$\text{R}_2 = \text{H}$ 3,65 (doublet) $\text{J}_{\text{CH}_2-\text{H}_4} = 0,8 \text{ Hz}$		$\text{R}_3 = \text{CN}$	$\text{R}_4 = \text{H}$ 6,82 (doublet de triplets) $\text{J}_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 6,6 \text{ Hz}$	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,60 (doublet)	$\text{R}_6 = \text{C}_6\text{H}_5$ 7,23 — 7,67 (multiplet)	
$\text{R}_2 = \text{H}$ 3,66 (singulet)		$\text{R}_3 = \text{CN}$	$\text{R}_4 = \text{C}_6\text{H}_5$ 7,25 — 7,79 (multiplet)	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,85 (singulet)	$\text{R}_6 = \text{C}_6\text{H}_5$ 7,25 — 7,79 (multiplet)	
$\text{R}_2 = \text{H}$ 3,66 (singulet) (*)		$\text{R}_3 = \text{CHO}$ 9,51 (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 6,77 (singulet)	$\text{R}_5 = \text{Cl}$	$\text{R}_6 = \text{C}_6\text{H}_5$ 7,20 — 7,61 (multiplet)	

Tableau 4 (suite)

Spectres de R.M.N. des 2H-thiopyranes substitués (Solvant CDCl_3)

H_2	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	
					$\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{S}$	protons aromatiques
	$\text{R}_2 = \text{H}$ 3,70 (doublet) $\text{J}_{\text{CH}_2-\text{H}_4} = 0,8 \text{ Hz}$	$\text{R}_3 = \text{COCH}_3$ 2,36 (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 7,10 (doublet de triplets) $\text{J}_{\text{H}_4-\text{H}_5}$	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,65 (doublet) $= 6,6 \text{ Hz}$	$\text{R}_6 =$	C_6H_5 7,25 - 7,73 (multiplet)
	$\text{R}_2 = \text{H}$ 3,52 (doublet) $\text{J}_{\text{CH}_2-\text{H}_4} = 0,8 \text{ Hz}$	$\text{R}_3 = \text{CN}$	$\text{R}_4 = \text{H}$ 6,87 (doublet de triplets) $\text{J}_{\text{H}_4-\text{H}_5}$	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,60 (doublet) $= 6,6 \text{ Hz}$	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{Cl}$	C_6H_4 7,35 et 7,52 (2 doublets) $\Sigma \text{J} = 9 \text{ Hz}$
	$\text{R}_2 = \text{H}$ 3,70 (singulet)	$\text{R}_3 = \text{COCH}_3$ 2,38 (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 7,10 (doublet) $\text{J}_{\text{H}_4-\text{H}_5}$	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,65 (doublet) $= 6,8 \text{ Hz}$	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{Cl}$	C_6H_4 7,26 et 7,62 (2 doublets) $\Sigma \text{J} = 9 \text{ Hz}$
	$\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ 7,25 (singulet)	$\text{R}_3 = \text{CHO}$ 9,65 (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 7,16 (doublet) $\text{J}_{\text{H}_4-\text{H}_5}$	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,78 (doublet) $= 6,8 \text{ Hz}$	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{Cl}$	C_6H_4 7,23 et 7,58 (2 doublets) $\Sigma \text{J} = 9 \text{ Hz}$
5,34 (singulet)						

Tableau 4 (suite)

Spectres de R.M.N. des 2H-thiopyranes substitués (Solvant CDCl_3)

H_2	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	
					$\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{S}$	protons aromatiques
$\text{R}_2 = \text{H}$ 3,53 (singulet)		$\text{R}_3 = \text{CN}$	$\text{R}_4 = \text{H}$ 6,86 (doublet)	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,59 (doublet) $J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 6,6 \text{ Hz}$	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{Br}$	C_6H_4 7,35 et 7,46 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$
$\text{R}_2 = \text{H}$ 3,70 (singulet)		$\text{R}_3 = \text{COCH}_3$ 2,38 (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 7,11 (doublet)	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,64 (doublet) $J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 6,6 \text{ Hz}$	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{Br}$	C_6H_4 7,47 (singulet)
5,33 (singulet)	$\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ 7,24 (singulet)	$\text{R}_3 = \text{CHO}$ 9,66 (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 7,14 (doublet)	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,75 (doublet) $J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 6,6 \text{ Hz}$	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{Br}$	C_6H_4 7,44 (singulet)
$\text{R}_2 = \text{H}$ 3,77 (singulet)		$\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5$ 7,12 – 7,49 (multiplet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 6,52 (doublet)	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,60 (doublet) $J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 6,6 \text{ Hz}$	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{O}$ 3,79 (singulet)	C_6H_4 6,87 et 7,56 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$
$\text{R}_2 = \text{H}$ 3,48 (singulet)		$\text{R}_3 = \text{CN}$	$\text{R}_4 = \text{H}$ 6,86 (doublet)	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,53 (doublet) $J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 6,7 \text{ Hz}$	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{O}$ 3,81 (singulet)	C_6H_4 6,89 et 7,45 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$

Tableau 4 (suite)

Spectres de R.M.N. des 2H-thiopyranes substitués (Solvant CDCl_3)

H_2	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	
					$\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{S}$	protons aromatiques
5,43 (singulet)	$\text{R}_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$ $\delta_{\text{CH}_2} : 3,48 \text{ et } 3,75$ (multiplet) $J_{\text{H}-\text{H}} = 9,2 \text{ Hz}$ $\delta_{\text{CH}_3} : 1,20$ (triplet) $J_{\text{H}-\text{CH}_3} = 6,8 \text{ Hz}$	$\text{R}_3 = \text{CN}$	$\text{R}_4 = \text{H}$ 7,12 (doublet) $J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 7 \text{ Hz}$	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,67 (doublet)	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{O}$ 3,81 (singulet)	C_6H_4 6,90 et 7,55 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$
	$\text{R}_2 = \text{H}$ 3,66 (singulet)	$\text{R}_3 = \text{CHO}$ 9,55 (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 6,96 (doublet) $J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 6,4 \text{ Hz}$	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,66 (doublet)	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{O}$ 3,82 (singulet)	C_6H_4 7,39 et 7,57 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$
4,17 (quartet) $J_{\text{CH}_3-\text{H}_2} = 6,8 \text{ Hz}$	$\text{R}_2 = \text{CH}_3$ 1,25 (doublet)	$\text{R}_3 = \text{CHO}$ 9,54 (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 6,91 (doublet) $J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 6,6 \text{ Hz}$	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,65 (doublet)	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{O}$ 3,80 (singulet)	C_6H_4 6,90 et 7,58 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$
5,34 (singulet)	$\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ 7,17-7,39 (multiplet)	$\text{R}_3 = \text{CHO}$ 9,64 (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 7,16 (doublet) $J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 6,6 \text{ Hz}$	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,67 (doublet)	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{O}$ 3,78 (singulet)	C_6H_4 6,88 et 7,57 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$

Tableau 4 (suite)

Spectres de R.M.N. des 2H-thiopyranes substitués (Solvant CDCl_3)

H_2	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	
					$\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{S}$	protons aromatiques
5,86 (singulet)	$\text{R}_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$ $\delta_{\text{CH}_2} : 3,53 \text{ et } 3,83$ $\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 9,2 \text{ Hz}$ $\delta_{\text{CH}_3} : 1,16$ $\text{J}_{\text{H}-\text{CH}_3} = 7 \text{ Hz}$	$\text{R}_3 = \text{CHO}$ 9,61 (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 7,19 (doublet)	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,82 (doublet) $\text{J}_{\text{H}_4 - \text{H}_5} = 6,8 \text{ Hz}$	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{O}$ 3,81 (singulet)	C_6H_4 6,89 et 7,59 (2 doublets) $\Sigma \text{J} = 9 \text{ Hz}$
3,68 (singulet)	$\text{R}_2 = \text{H}$	$\text{R}_3 = \text{COCH}_3$ 2,36 (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 7,12 (doublet)	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,62 (doublet) $\text{J}_{\text{H}_4 - \text{H}_5} = 6,8 \text{ Hz}$	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{O}$ 3,80 (singulet)	C_6H_4 6,90 et 7,59 (2 doublets) $\Sigma \text{J} = 9 \text{ Hz}$
5,98 (singulet)	$\text{R}_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$ $\delta_{\text{CH}_2} : 3,53 \text{ et } 3,83$ $\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 9,2 \text{ Hz}$ $\delta_{\text{CH}_3} : 1,16$ $\text{J}_{\text{H}-\text{CH}_3} = 7 \text{ Hz}$	$\text{R}_3 = \text{COCH}_3$ 2,43 (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 7,39 (doublet)	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,76 (doublet) $\text{J}_{\text{H}_4 - \text{H}_5} = 7,2 \text{ Hz}$	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{O}$ 3,81 (singulet)	C_6H_4 6,90 et 7,59 (2 doublets) $\Sigma \text{J} = 9 \text{ Hz}$
5,57 (singulet)	$\text{R}_2 = \text{SC}_2\text{H}_5$ $\delta_{\text{CH}_2} : 2,62 \text{ et } 2,76$ $\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 13,2 \text{ Hz}$ $\delta_{\text{CH}_3} : 1,28$ $\text{J}_{\text{H}-\text{CH}_3} = 7,2 \text{ et } 7,6 \text{ Hz}$	$\text{R}_3 = \text{COCH}_3$ 2,39 (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 7,19 (doublet)	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,78 (doublet) $\text{J}_{\text{H}_4 - \text{H}_5} = 7 \text{ Hz}$	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{O}$ 3,81 (singulet)	C_6H_4 6,84 et 7,57 (2 doublets) $\Sigma \text{J} = 9 \text{ Hz}$

Tableau 4 (suite)

Spectres de R.M.N. des 2H-thiopyranes substitués (Solvant CDCl_3)

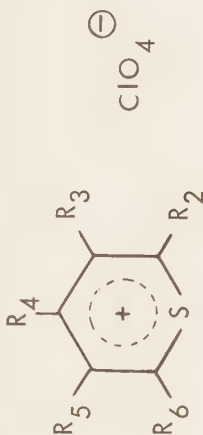
H_2	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	
					$\text{CH}_3, \text{CHO}, \text{CH}_3\text{S}$	protons aromatiques
	$\text{R}_2 = \text{H}$ 4,23 (singulet)	$\text{R}_3 = \text{CSN}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\delta_{\text{CH}} : 8,61$ (singulet) $\delta_{(\text{CH}_3)_2} : 3,15 \text{ et } 3,18$ (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 7,81 (doublet) $\text{J}_{\text{H}_4 - \text{H}_5} = 6,9 \text{ Hz}$	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,67 (doublet)	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{O}$ 3,82 (singulet)	C_6H_4 6,88 et 7,61 (2 doublets) $\Sigma \text{ J} = 9 \text{ Hz}$
	$\text{R}_2 = \text{H}$ 3,67 (doublet)	$\text{R}_3 = \text{COOCH}_3$ 3,77 (singulet)	$\text{R}_4 = \text{H}$ 7,24 (multiplet) $\text{J}_{\text{H}_4 - \text{H}_5} = 6,6 \text{ Hz}$	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,55 (doublet)	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{O}$ 3,77 (singulet)	C_6H_4 6,86 et 7,54 (2 doublets) $\Sigma \text{ J} = 9 \text{ Hz}$
	$\text{R}_2 = \text{H}$ 3,66 (singulet)	$\text{R}_3 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ $\delta_{\text{CH}_2} : 4,23$ (quartet) $\delta_{\text{CH}_3} : 1,30$ (triplet) $\text{J}_{\text{CH}_2 - \text{CH}_3} = 7 \text{ Hz}$	$\text{R}_4 = \text{H}$ 7,23 (doublet) $\text{J}_{\text{H}_4 - \text{H}_5} = 6,6 \text{ Hz}$	$\text{R}_5 = \text{H}$ 6,55 (doublet)	$\text{R}_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{O}$ 3,78 (singulet)	C_6H_4 6,85 et 7,55 (2 doublets) $\Sigma \text{ J} = 9 \text{ Hz}$

(*) Solvant: tétrachloroéthane

(**) Solvant : diméthylsulfoxyde deutérié

Tableau 5

Spectres de R.M.N. des perchlorates de thiopyrylium substitués (Solvant DMSO deutérié)



R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	
				CH ₃ O, CH ₃ S	protons aromatiques
R ₂ = H 10,20 (singulet)	R ₃ = C ₆ H ₅ 7,49 — 7,98 (multiplet)	R ₄ = H 9,14 (singulet)	R ₅ = H 9,14 (singulet)	R ₆ = (p)-CH ₃ O 3,94 (singulet)	C ₆ H ₄ 7,25 et 8,17 (2 doublets) Σ J = 9 Hz
R ₂ = H 10,48 (singulet)	R ₃ = CHO 10,16 (singulet)	R ₄ = H 9,17 (singulet)	R ₅ = H 9,17 (singulet)	R ₆ = (p)-CH ₃ O 3,96 (singulet)	C ₆ H ₄ 7,28 et 8,21 (2 doublets) Σ J = 9 Hz
R ₂ = H 10,56 (singulet)	R ₃ = COCH ₃ 2,78 (singulet)	R ₄ = H 9,18 (singulet)	R ₅ = H 9,18 (singulet)	R ₆ = (p)-CH ₃ O 3,96 (singulet)	C ₆ H ₄ 7,27 et 8,22 (2 doublets) Σ J = 9 Hz
R ₂ = H 10,41 (singulet)	R ₃ = CONH ₂	R ₄ = H 9,18 (singulet)	R ₅ = H 9,18 (singulet)	R ₆ = (p)-CH ₃ O 3,95 (singulet)	C ₆ H ₄ 7,29 et 8,22 (2 doublets) Σ J = 9 Hz

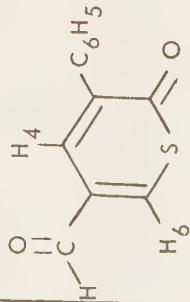
Tableau 5 (suite)

Spectres de R.M.N. des perchlorates de thiopyrylium substitués (Solvant DMSO deutérié)

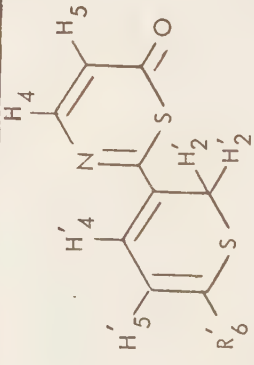
R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	
				CH ₃ O, CH ₃ S	protons aromatiques
R ₂ = H 10,46 (singulet)	R ₃ = CON=CH-N(CH ₃) ₂ δ _{CH} : 8,69 (singulet) δ _{CH₃} : 2,51 (singulet)	R ₄ = H 9,15 (singulet)	R ₅ = H 9,15 (singulet)	R ₆ = (p)-CH ₃ O 3,95 (singulet)	C ₆ H ₄ 7,27 et 8,12 (2 doublets) Σ J = 9 Hz
R ₂ = H 10,28 (singulet)	R ₃ = CSNH ₂	R ₄ = H 9,07 (singulet)	R ₅ = H 9,07 (singulet)	R ₆ = (p)-CH ₃ O 3,95 (singulet)	C ₆ H ₄ 7,25 et 8,15 (2 doublets) Σ J = 9 Hz
R ₂ = H 10,27 (singulet)	R ₃ = CHO 10,11 (singulet)	R ₄ = H 8,53 (singulet)	R ₅ = C ₆ H ₅ 7,58 (singulet)	R ₆ = CH ₃ S 3,05 (singulet)	
R ₂ = H 10,34 (doublet) J _{H₂-H₄} = 1,5 Hz	R ₃ = COCH ₃ 2,75 (singulet)	R ₄ = H 8,48 (doublet) J _{H₄-H₂} = 1,5 Hz	R ₅ = C ₆ H ₅ 7,32 (singulet)	R ₆ = CH ₃ S 3,05 (singulet)	

Tableau 6

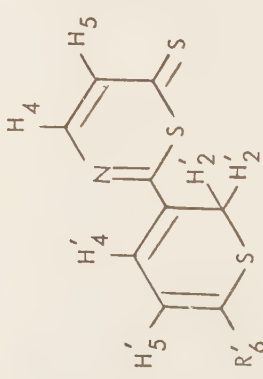
Spectre R.M.N. de la formyl-5 phényl-3 2H-thiopyrannone-2 (Solvant CDCl_3).

	C_6H_5	H_4 et H_6	CHO
	7,25 ~ 7,58 (multiplet)	7,93 et 8,28 (2 doublets) $J_{\text{H}_4-\text{H}_6} = 2,4 \text{ Hz}$	9,61 (singulet)

Spectre R.M.N. de la [(p)-méthoxyphényl-3] - 2 6H-thiazine-1,3 one-6 (Solvant CDCl_3)

	H_4	H_5	H'_2	$\text{R}'_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	H'_4	H'_5
	8,12 (doublet)	6,05 (doublet) $J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 8 \text{ Hz}$	4,00 (singulet)	3,84 (singulet)	6,92 et 7,61 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	7,15 (doublet) $J_{\text{H}'_4-\text{H}'_5} = 7 \text{ Hz}$

Spectre R.M.N. de la [(p)-méthoxyphényl-3] - 2 6H-thiazine-1,3 thione-6 (Solvant CDCl_3)

	H_4	H_5	H'_2	$\text{R}'_6 = (\text{p})-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	H'_4	H'_5
	7,80 (doublet)	6,81 (doublet) $J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 7,4 \text{ Hz}$	3,96 (singulet)	3,83 (singulet)	6,90 et 7,60 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	7,14 (doublet) $J_{\text{H}'_4-\text{H}'_5} = 7 \text{ Hz}$

Nombres d'onde (cm^{-1}) des bandes d'absorption dues aux liaisons $\text{C}=\text{O}$

Tableau 7 : Spectres I.R. d' amino-4 (p)-méthoxyphényl-6 dihydro-3, 4 2H-thiopyranne carboxamides-3

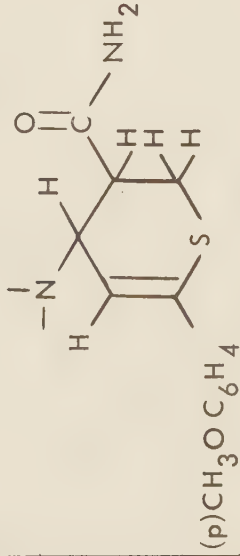
	$-\text{N}<$	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (K Br)
	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1677
	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1680
	$-\text{N}(\text{CH}_2)_5$	1680
	$-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-(p)}$	1663

Tableau 8 : Spectres I.R. de perchlorates de thiopyrylium substitués

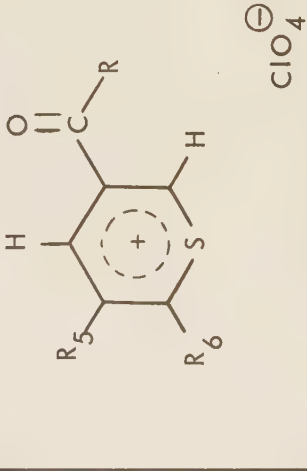
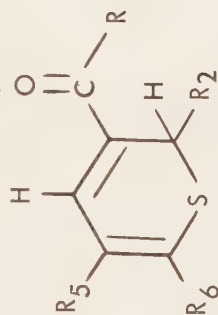
	R	R ₅	R ₆	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (K Br)
	H	C_6H_5	CH_3S	1715
	H	H	(p)- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	1701
	CH_3	H	(p)- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	1705
	$-\text{NH}_2$	H	(p)- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	1669
	$-\text{N}=\text{CH}-\text{N}<\begin{smallmatrix}\text{CH}_3\\\text{CH}_3\end{smallmatrix}$	H	(p)- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	1670

Tableau 9

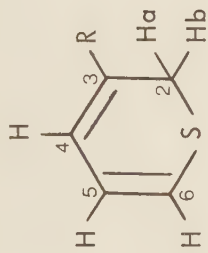
Spectres I.R. de 2H-thiopyranes substitués



R	R ₂	R ₅	R ₆	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (KBr)	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (CCl ₄)
H	H	H	(p)-CH ₃ O C ₆ H ₄	1 662	1 672
CH ₃	H	H	(p)-CH ₃ O C ₆ H ₄	1 640	1 658
OCH ₃	H	H	(p)-CH ₃ O C ₆ H ₄	1 684	1 711
OC ₂ H ₅	H	H	(p)-CH ₃ O C ₆ H ₄	1 696	1 700
NH ₂	H	H	(p)-CH ₃ O C ₆ H ₄	1 644	insoluble
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{N}=\text{CH}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	H	H	(p)-CH ₃ O C ₆ H ₄	1 643	1 638
H	CH ₃	H	(p)-CH ₃ O C ₆ H ₄	1 660	1 672
H	C ₆ H ₅	H	(p)-CH ₃ O C ₆ H ₄	1 660	1 672
H	OC ₂ H ₅	H	(p)-CH ₃ O C ₆ H ₄	1 676	1 673
H	H	C ₆ H ₅	CH ₃ S	1 652	1 668

Tableau 10

Diagramme des charges et moments dipolaires calculés des 2H - thiopyranes



	1	2	3	4	5	6	Ha	Hb	μ théorique D
R = H	6,1331	4,1189	3,9495	4,0201	3,9517	4,0387	0,8905	0,8905	1,904
R = CN	6,1280	4,1151	3,9277	4,0034	3,9619	4,0312	0,8863	0,8863	1,805
R = COCH ₃	0°	6,1320	4,1126	3,9959	3,9757	4,0190	0,8918	0,8918	1,3904
	30°	6,1330	4,1143	3,9855	3,9872	4,0252	0,8916	0,8896	1,7376
	60°	6,1337	4,1182	3,9675	4,0102	4,0367	0,8901	0,8853	3,3882
	90°	6,1343	4,1179	3,9587	4,0235	4,0420	0,8898	0,8813	2,8917
	120°	6,1348	4,1109	3,9650	4,0168	4,0365	0,8909	0,8807	3,1951
	150°	6,1343	4,1017	3,9801	3,9991	4,0257	0,8913	0,8844	3,3885
	180°	6,1330	4,0981	3,9895	3,9895	4,0197	0,8891	0,8891	3,4487

CHAPITRE II

SPECTROMETRIE DE MASSE DE DERIVES THIOPYRANNIQUES

1 - INTRODUCTION

Les hétérocycles à cinq atomes ont fait l'objet de nombreux travaux en spectrométrie de masse. L'étude, par cette méthode d'analyse, des hétérocycles à six atomes contenant du soufre, a été très peu développée. Nous avons pensé que l'application de la spectrométrie de masse à des séries de dihydro-3,4 2H-thiopyrannes substitués, 2H-thiopyrannes et perchlorates de thiopyrylium substitués pouvait permettre de déterminer des schémas généraux de fragmentation à partir de composés hétérocycliques originaux.

Nous avons enregistré les spectres de masse de dihydro-3,4 2H-thiopyrannes substitués, de 2H-thiopyrannes et de perchlorates de thiopyrylium substitués.

La formule brute de certains ions intermédiaires nous a suggéré de les identifier à des structures stables. Lorsque nous disposions de telles structures ou qu'elles étaient facilement accessibles, nous les avons synthétisées pour les soumettre à leur tour au bombardement électronique. Si les nouveaux ions moléculaires donnent un schéma de fragmentation que l'on retrouve dans la suite de la décomposition des structures précédentes, l'existence de ces dernières nous a paru assez bien établie. Nous avons ainsi préparé des composés de la série 2H-thiopyrannone-2 et de la série thiophénique dont nous soupçonnions la présence à l'état d'ions dans certaines fragmentations.

Dans nos schémas de fragmentation, la perte d'un radical à partir d'un fragment à nombre pair d'électrons pourrait s'expliquer dans l'hypothèse d'une plus grande stabilité de l'ion à nombre impair d'électrons qui en résulte.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 20. Nous y avons fait figurer les pics d'intensité relative supérieure à 2 % ou correspondant à des ions intéressants pour l'interprétation d'un schéma de décomposition. Toute transition fléchée par un trait plein dans les schémas de fragmentation est une transition confirmée par un pic métastable. Dans la plupart des cas, nous avons déterminé ou confirmé la formule brute d'un ion en mesurant sa masse exacte en haute résolution par référence au spectre du perfluorokérosène.

2 - N,N-DIETHYLAMINO-4 (p)-METHOXYPHENYL-6 DIHYDRO-3,4 2H-THIOPYRANNES SUBSTITUES PAR LES GROUPEMENTS CN ET CONH₂.

Le pic de base ne correspond pas au pic moléculaire qui semble en proportion relativement faible (surtout dans le dérivé nitrilique) mais à l'ion de masse 216. De l'analyse des spectres de ces deux composés se dégagent deux schémas de fragmentation à partir de l'ion moléculaire.

— lorsque le substituant en position 3 est un groupement CN, nous observons une réaction du type rétro Diels-Alder à partir de l'ion moléculaire. On obtient un ion m/e 249 $[C_{14}H_{19}NOS]^+$ de structure vinylogue de thioamide. On retrouve également ce fragment dans le spectre du composé substitué en position 3 par un groupement CONH₂. Le schéma 4 de décomposition de l'ion m/e 249 est commun aux deux types de composés. Cet ion évolue par perte de SH pour conduire à un ion de masse 216 $[C_{14}H_{18}NO]^+$ (pic de base des spectres) auquel nous attribuerons sans aucune certitude une structure pyrrolinium.

Dans l'élimination de SH, il paraît difficile de se prononcer sur l'origine de l'hydrogène comme semble révéler une étude spécifique sur les vinylogues de thioamides faite par Duguay au laboratoire (14). Dans la série oxygénée correspondante, les auteurs (61) se sont heurtés à la même difficulté. Duguay a exclu l'hypothèse de la capture par le soufre de l'hydrogène en position 2 : les essais effectués sur des échantillons deutériés dans cette position ne révèlent pas la perte de SD.

L'ion fragment de masse 216 engendre d'une part un ion de structure cyclopropényle m/e 145 $[C_{10}H_9O]^+$ et d'autre part un fragment m/e 201 $[C_{13}H_{15}NO]^+$.

par perte d'un groupement méthyle. Ce groupement pourrait provenir, dans la structure proposée pour l'ion de masse 216, du substituant en position para sur le noyau aromatique, du méthyle lié au cycle azoté ou du groupement éthyle (Schéma 4).

L'analyse des spectres révèle en outre la présence d'un ion m/e 220 $[C_{12}H_{14}NOS]^+$ auquel nous attribuons une structure hypothétique du type isothiazolium; par perte d'une molécule d'éthylène cet ion conduit à m/e 192 $[C_{10}H_{10}NOS]^+$ de même structure, qui évolue lui-même pour donner l'ion m/e 177 $[C_{10}H_9OS]^+$. L'ion de masse 220 peut également engendrer un ion de type thioacylium m/e 151 $[C_8H_7OS]^+$ qui se stabiliserait par perte d'un groupement méthyle pour donner l'ion m/e 136 de structure quinonique (Schéma 5).

Ces schémas de décomposition présentent une complète similitude avec ceux proposés par Duguay lors de l'étude d'une série de vinylogues de thioamides. Les fragmentations décrites précédemment à partir des ions m/e 249 et m/e 220 sont donc spécifiques des vinylogues de thioamides et confirment la réaction du type rétro Diels-Alder invoquée.

— L'ion moléculaire peut se fragmenter par perte d'une molécule d'amine pour conduire au fragment de structure 2H-thiopyranne substitué. Ce dernier, par perte du groupement fonctionnel en position 3, conduit à l'ion m/e 203 $[C_{12}H_{11}OS]^+$ de structure thiopyrylium.

— Outre les types de ruptures énoncés précédemment, on trouve des fragments propres aux différents types de composés. Si le substituant en position 3 est un groupement $CONH_2$, l'ion moléculaire conduit, par perte de C_2H_5 à un ion m/e 291 $[C_{15}H_{19}N_2O_2S]^+$. Celui-ci évolue pour donner des fragments de masses respectives 274 et 278. Si le substituant en position 3 est un groupement CN , nous notons la présence de l'ion $m/e = 158$ $[C_{10}H_8NO]^+$ qui engendre les ions m/e 145 et m/e 135.

— Dans les spectres des deux types de composés d'addition étudiés ici, on trouve les raies fragments : m/e 171 $[C_{12}H_{11}O]^+$; m/e 121 $[C_7H_5S]^+$; m/e 115 $[C_8H_7]^+$; m/e 89 $[C_7H_5]^+$; m/e 77 $[C_6H_5]^+$; m/e 45 $[HCS]^+$.

Nous pouvons donc conclure que si l'ion moléculaire relatif aux dihydro-3,4 2H-thiopyrannes substitués évolue par une réaction du type rétro Diels-Alder, la fragmentation conduit, entre autre, à une structure du type 2H-thiopyrannes substitués. Nous allons donc étudier plus particulièrement ces composés.

3 - 2H - THIOPYRANNES SUBSTITUES

Nous avons entrepris une étude systématique des (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannes substitués en position 3 par des groupements aldéhydique, cétonique, amide, thioamidique, cétoformamidinique, thiocétoformamidinique. Le substituant en position 2 est un hydrogène, un groupement méthyle ou éthoxy. Nous avons essayé de mettre en évidence des schémas généraux de fragmentation, compte tenu des différents substituants en position 2 et 3.

3.1 - (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannes substitués en position 3 par les groupements CHO, COCH₃, CONH₂, CSNH₂ (Schéma 6).

Le pic de base correspond à l'ion $[M-R_3]^+$ de structure thiopyrylium, sauf dans le cas où la molécule est substituée par un groupement thioamide comme le montrent les tableaux relatifs aux intensités relatives (p.132). La perte successive d'un méthyle et d'oxyde de carbone à partir de m/e 203 $[C_{12}H_{11}OS]^+$ engendre les ions m/e 188 $[C_{11}H_8OS]^+$ et m/e 160 $[C_{10}H_8S]^+$. En remplaçant l'hydrogène en position 5 par du deutérium dans le formyl-3.(p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne on remarque de la même façon, après élimination du groupement formyle, l'apparition de l'ion m/e 204 $[C_{12}H_{10}DOS]^+$. La perte successive de CH₃ et de CO conduit aux fragments m/e 189 $[C_{11}H_7DOS]^+$ et m/e 161 $[C_{10}H_7DS]^+$. L'analyse des spectres révèle en outre la présence des ions m/e 128 $[C_{10}H_8]^+$ et m/e 129 $[C_{10}H_7D]^+$ pour le composé deutérié. Cet ion provient probablement du fragment m/e 160 ou

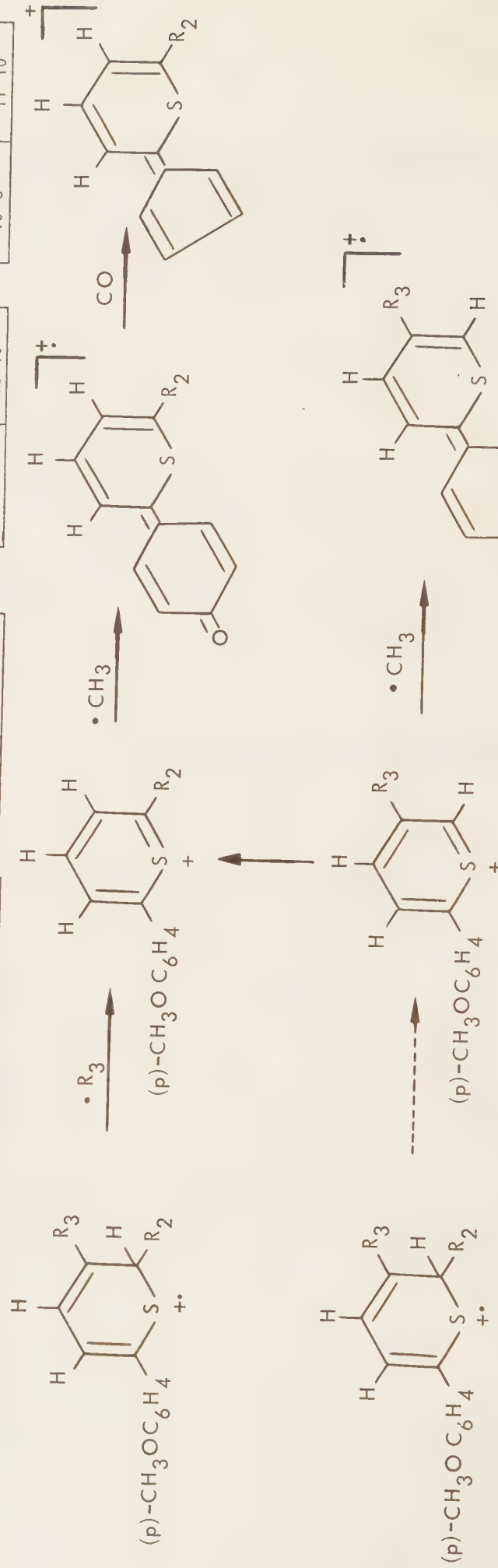
SCHEMA 6

R ₃	CHO	COCH ₃	CONH ₂	CSNH ₂	CHO
R ₂	H	H	H	H	CH ₃
m/e	232	246	247	263	246
Formule brute	C ₁₃ H ₁₂ O ₂ S	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S	C ₁₃ H ₁₃ NO ₂ S	C ₁₃ H ₁₃ NO ₂ S	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S

H	CH ₃
203	217
C ₁₂ H ₁₁ O ₂ S	C ₁₃ H ₁₃ O ₂ S

H	CH ₃
188	202
C ₁₁ H ₈ O ₂ S	C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S

H	CH ₃
160	174
C ₁₀ H ₈ S	C ₁₁ H ₁₀ S



R ₂	CH ₃	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅
R ₃	CHO	CHO	COCH ₃
m/e	246	276	290
Formule brute	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ S	C ₁₈ H ₁₈ O ₃ S

CHO	COCH ₃
231	245
C ₁₃ H ₁₁ O ₂ S	C ₁₄ H ₁₃ O ₂ S

CHO	COCH ₃
216	230

-----> ion obtenu par fragmentation
 -----> transition confirmée par un pic métastable

SCHEMA 7

m/e 161 par perte d'un atome de soufre. Ce processus de fragmentation s'avère unique pour les composés substitués en position 3 par un groupement formyle ou acétyle.

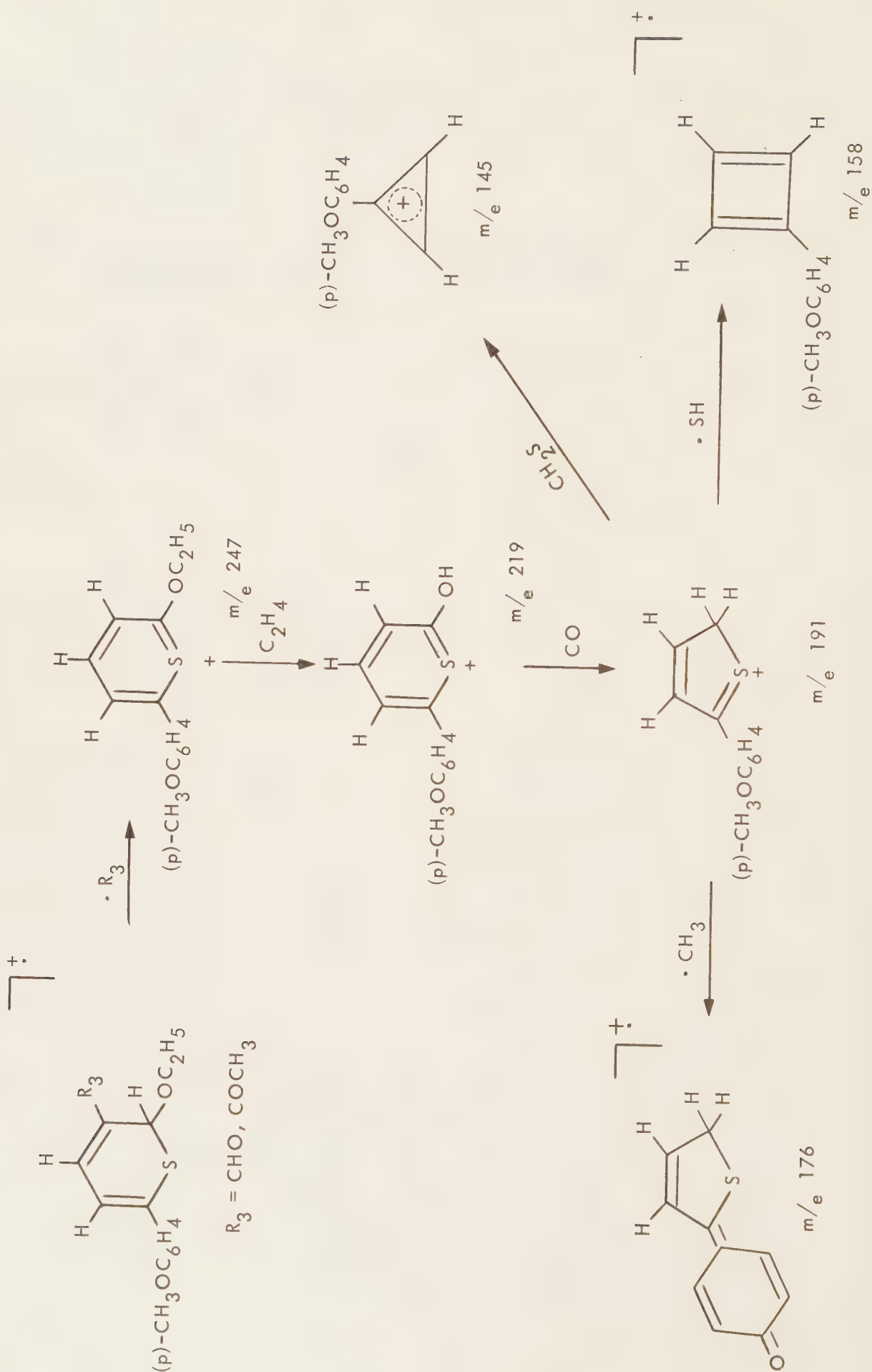
3.2 - (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannes substitués en position 2 par les groupements CH_3 ou OC_2H_5 et en position 3 par les groupements CHO ou CH_3 . (Schéma 7)

L'analyse du spectre révèle la présence d'un ion auquel on pourrait attribuer une structure thiopyrylium et qui résulterait de la perte du groupement R_2 . Ce fragment engendrerait plus aisément l'ion m/e 203 $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{OS}]^+$ que l'ion m/e 216 ou m/e 230 après perte d'un groupement méthyle (Schéma 7). Le pic de base correspond dans tous les cas à l'ion $[\text{M}-\text{R}_3]^+$. Toutefois, les schémas de fragmentation à partir de cet ion peuvent différer selon la nature du substituant en position 2.

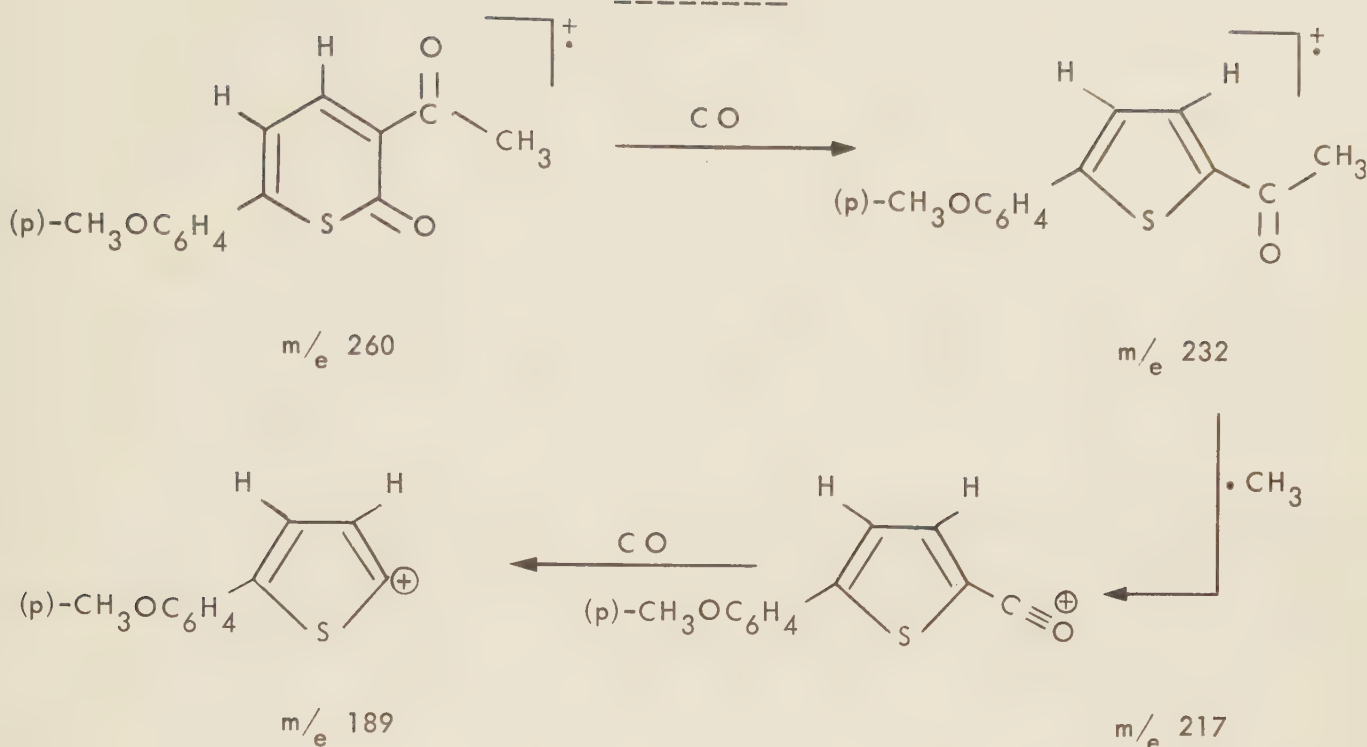
- Pour $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ on retrouve le schéma général de fragmentation des 2H-thiopyrannes substitués. L'ion m/e 217 $[\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{OS}]^+$ conduit aux fragments m/e 202 $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OS}]^+$ et m/e 174 $[\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{S}]^+$ par pertes successives de CH_3 et de CO .

- Pour $\text{R}_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$ l'ion $[\text{M}-\text{R}_3]^+$ ici m/e 247 $[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{S}]^+$ perd C_2H_4 et engendre l'ion m/e 219 $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S}]^+$. Ce dernier, par perte de CO , conduit à l'ion m/e 191 $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{OS}]^+$ auquel on attribuerait une structure thiophénique. L'étude de l'abondance relative des ions fragments provenant de m/e 191 montre que l'ion qui se formerait le plus abondamment, m/e 176 $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OS}]^+$ correspond à la perte d'un groupement méthyle. Proviennent également de m/e 191 deux ions : m/e 158 ayant deux formules brutes différentes $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}]^+$ et $[\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}]^+$ et m/e 145 d'abondance relativement faible (Schéma 8). Dans le cas où la molécule est substituée en position 3 par un groupement aldéhydique, le spectre fait apparaître la présence de l'ion m/e 243 $[\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3]^+$ qui engendrerait le fragment m/e 215. Dans le cas où la molécule est substituée en position 3 par un groupement acétyle, on trouve un ion m/e 260 $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}]^+$ auquel nous attribuerons une structure du type 2H-thiopyrannone-2 substituée. Par perte d'oxyde de carbone, on obtiendrait le fragment m/e 232 $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}]^+$ de structure thiophénique, puis par pertes successives de CH_3 et de CO , on obtiendrait les ions m/e 217 $[\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{S}]^+$ et m/e 189 $[\text{C}_{11}\text{H}_9\text{OS}]^+$ (Schéma 9).

SCHEMA 8



SCHEMA 9

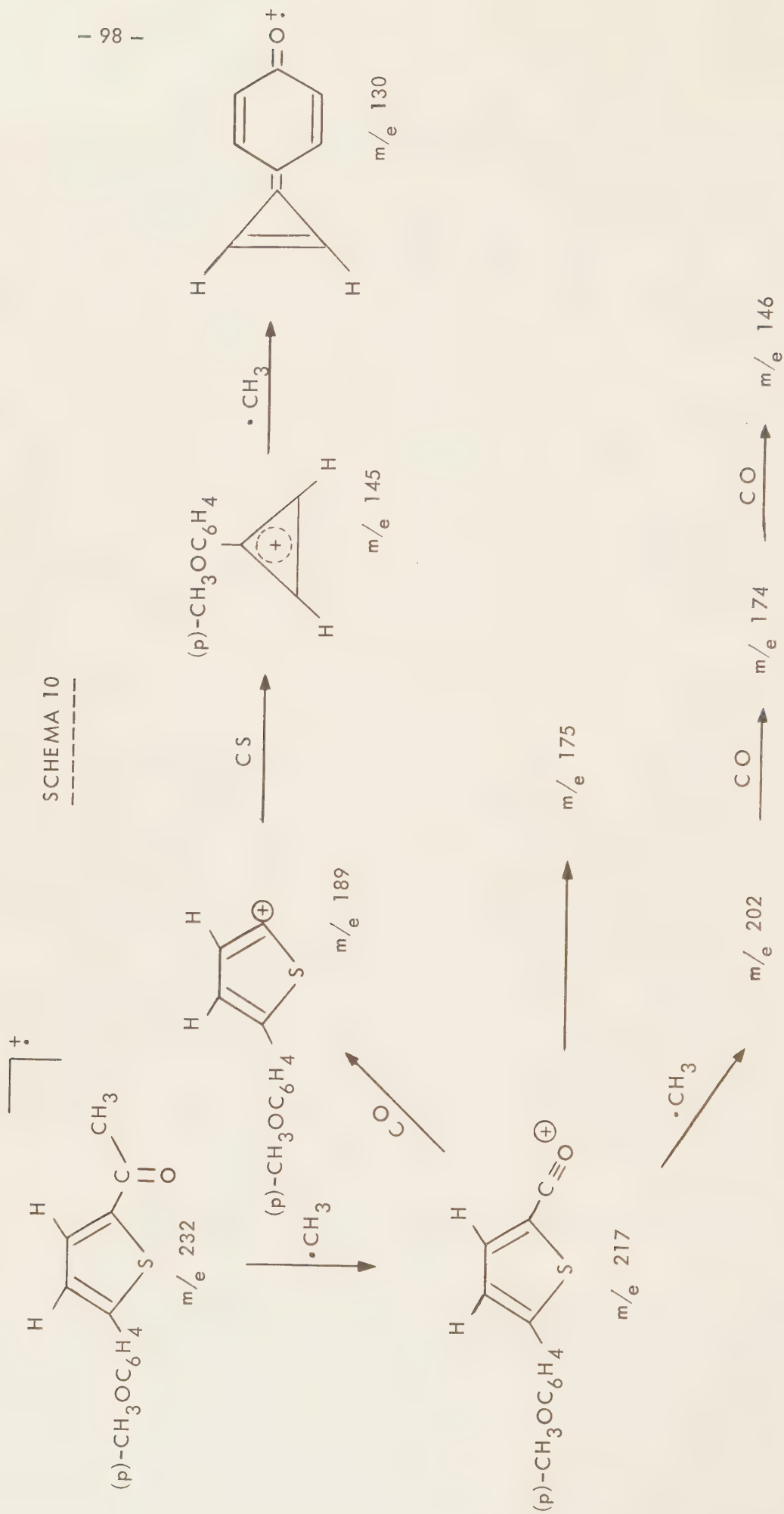


La structure de l'ion m/e 232 ainsi que le schéma de fragmentation qui en résulte nous ont été suggérés par la similitude existant entre cette fragmentation et celle obtenue à partir d'une molécule correspondant à la structure proposée pour l'ion m/e 232 ci-dessus et préparée au laboratoire par Meslin (34). Comme le montre le schéma 10 de décomposition de l'acétyl-3 (p)-méthoxyphényl-5 thiophène préparé spécifiquement, l'ion m/e 217 $[C_{12}H_9O_2S]^+$ engendrerait les ions m/e 189 $[C_{11}H_9OS]^+$ m/e 145 $[C_{10}H_9O]^+$ et m/e 130 après pertes successives de CO, CS et CH₃. Le fragment m/e 217 conduit avec des abondances relatives faibles aux ions m/e 175 $[C_{10}H_7OS]^+$ et m/e 202 $[C_{11}H_6O_2S]^+$. Ce dernier, après pertes successives de deux molécules d'oxyde de carbone, engendrerait les fragments m/e 174 $[C_{10}H_6OS]^+$ et m/e 146 $[C_9H_6S]^+$.

3.3 - 2H-thiopyranes substitués en position 3 par un groupement CX - R'₃

Dans le cas général où X = O, S et R'₃ = NH₂, C₃H₇N₂, on observe toujours sur le spectre un ion résultant de la perte de HR'₃ par l'ion moléculaire. Le

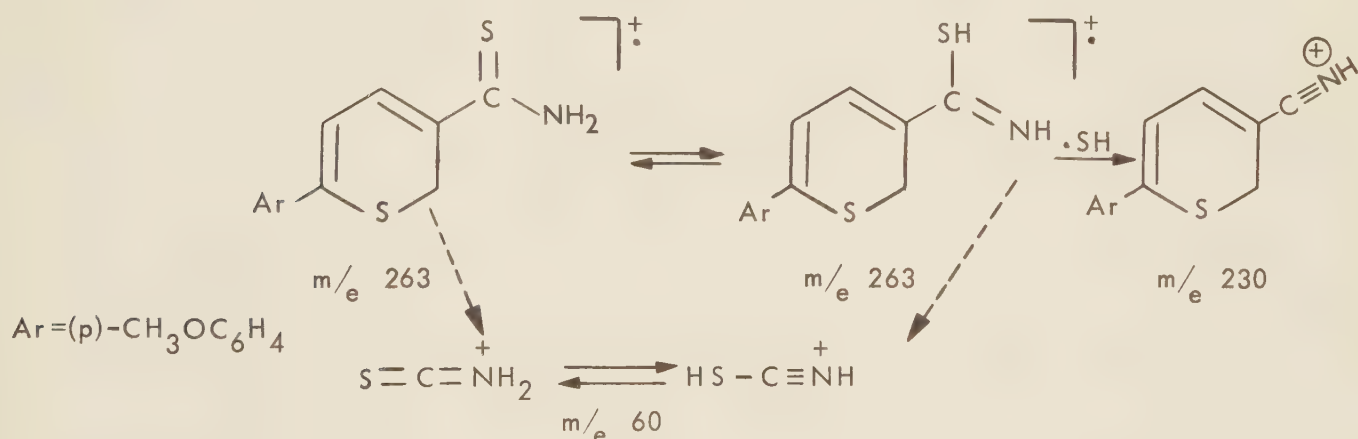
SCHEMA 10



fragment $[M - HR'_3]^+$ par pertes successives de CX et de CH_3 engendrerait les ions m/e 202 $[C_{12}H_{10}OS]^+$ et m/e 187 $[C_{11}H_7OS]^+$. Dans le cas où $X = S$, l'ion $[M - HR'_3]^+$ conduirait en outre à m/e 231 $[C_{12}H_7OS_2]^+$ par perte du groupement méthyle (Schéma 11).

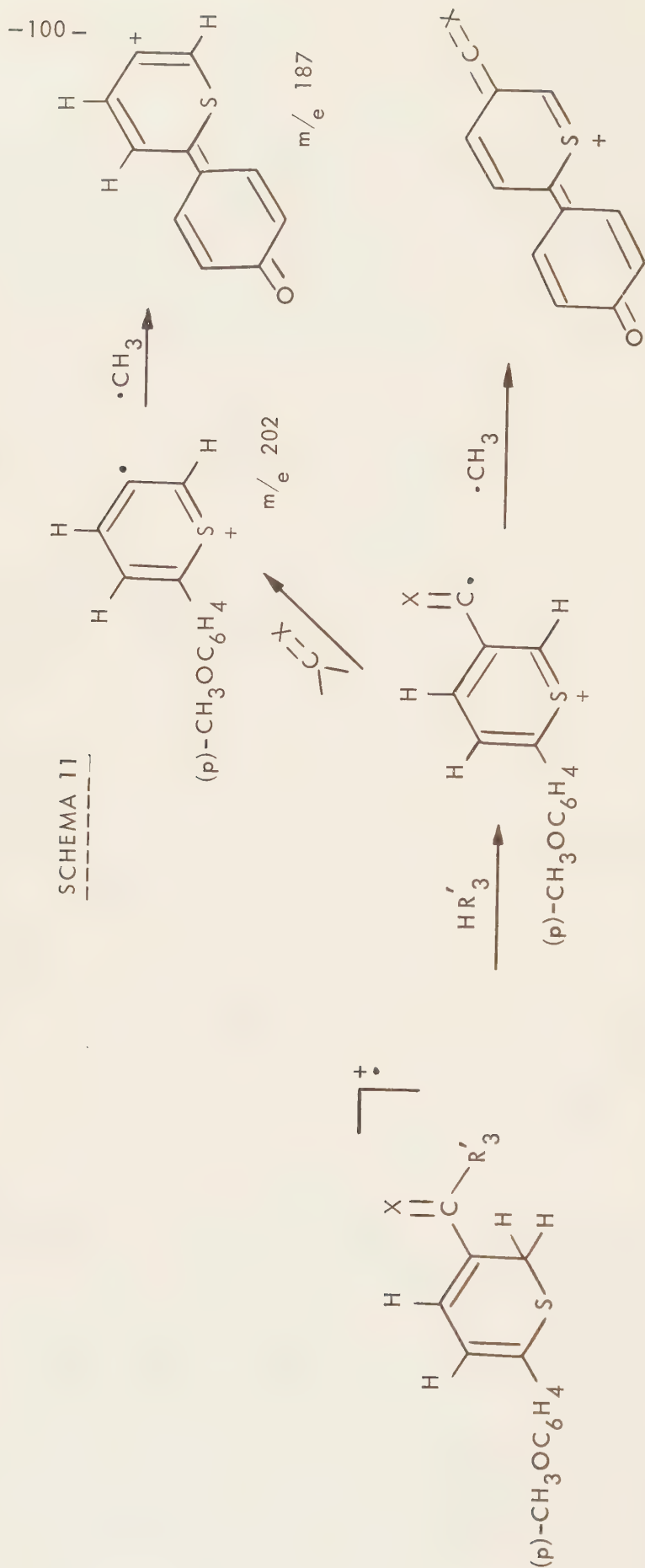
Pour les composés substitués en position 3 par un groupement amide ou cétoformamidinique, le pic de base correspond à l'ion ayant perdu ce groupement. Par contre, dans le cas où le substituant en position 3 correspond à un groupement thioamide ou thiocétoformamidinique, le pic de base s'identifie au pic moléculaire.

Dans le cas plus particulier où $X = S$ et $R'_3 = NH_2$, l'ion m/e 230 $[C_{13}H_{12}NOS]^+$ peut provenir d'une fragmentation au niveau de la forme énethiolisée de la thioamide substituée, comme l'a montré une étude effectuée sur les thioamides (62). Le spectre révèle la présence d'un ion m/e 60 en abondance relativement non négligeable. On pourrait donc écrire :



Dans le cas plus général où $X = S$ et $R'_3 = NH_2$, $C_3H_7N_2$, l'analyse du spectre révèle la présence d'un ion m/e 229 $[C_{13}H_{11}NOS]^+$. Nous lui avons attribué une structure (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne substituée en position 3 par un groupement CN. En effet, dans le cas où $R'_3 = NH_2$, la perte de SH_2 à partir de l'ion moléculaire semble en bon accord avec les données de la littérature. Une fragmentation similaire a été observée dans le cas de la thiobenzamide (63). Ayant préparé le nitrile correspondant par synthèse, cela nous a permis d'observer la similitude existant entre leurs schémas de fragmentation (Schéma 12). L'étude des intensités relatives des fragments obtenus nous a montré que :

SCHEMA 11

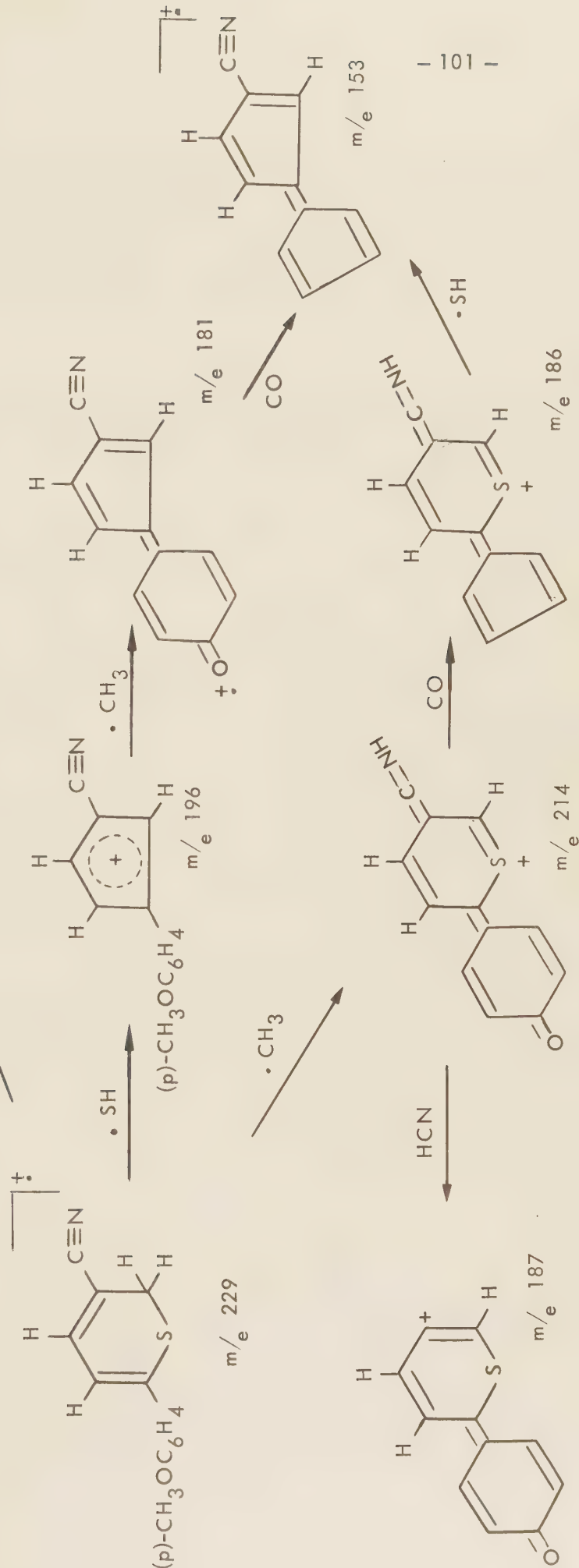
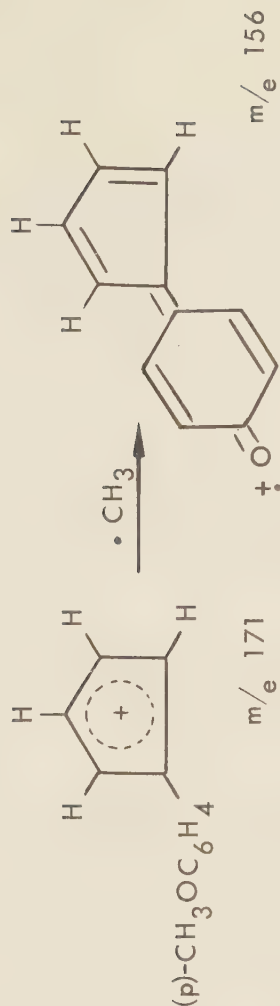
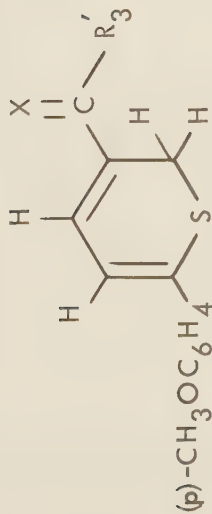


X	O	S
m/e	247	318
Formula brute	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$
R'_3	NH_2	$\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

O	S
230	246
$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S}$

S	231	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{S}$
---	-----	---

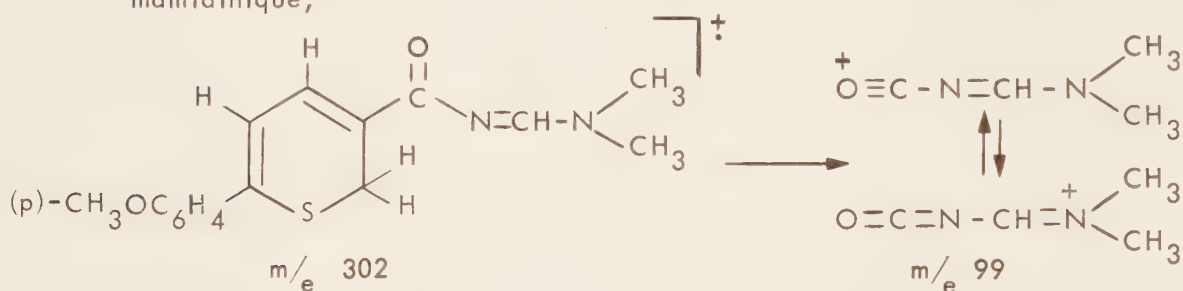
X	R'
S	NH ₂
S	$\text{N}=\text{CH}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$



- Selon deux processus compétitifs, l'ion m/e 229 conduirait au fragment m/e 153 $[C_{11}H_7N]^+$ soit par pertes successives de SH, CH_3 , en passant par les ions m/e 196 $[C_{13}H_{10}ON]^+$ et m/e 181, et de CO, soit après pertes successives de CH_3 , CO, en passant par les ions m/e 214 $[C_{12}H_8NOS]^+$ et m/e 186 $[C_{11}H_8NS]^+$ et de SH.

- L'ion m/e 229 engendrerait avec une abondance relativement plus faible l'ion m/e 171 $[C_{12}H_{11}O]^+$. Ce dernier donnerait m/e 156 après perte d'un groupement méthyle.

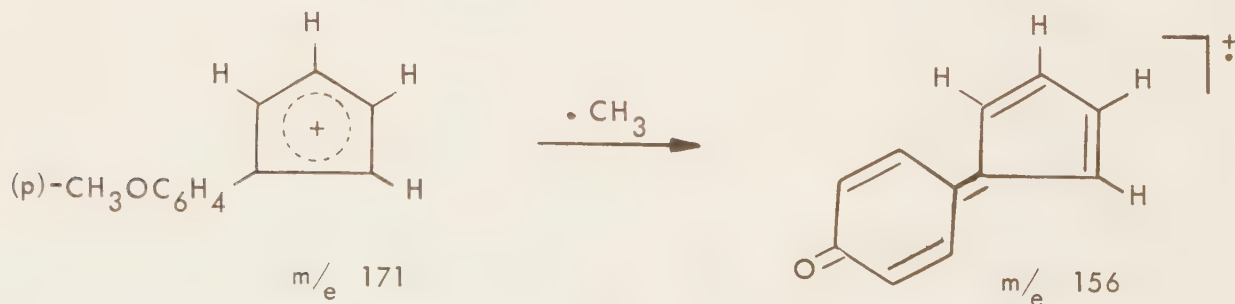
Dans le cas précis où le substituant en position 3 est le groupement cétoformamidinique,



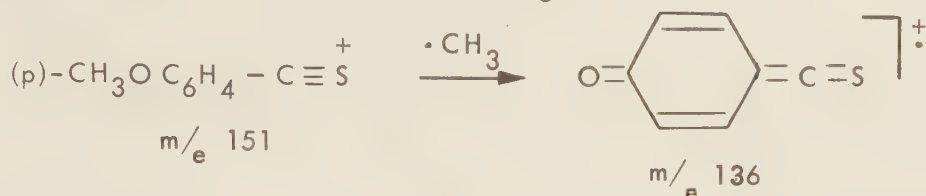
on observe l'apparition d'un ion m/e 99 $[C_4H_7N_2O]^+$ à partir de l'ion moléculaire m/e 302 $[C_{16}H_{18}N_2O_2S]^+$. Cet ion serait stabilisé par résonance. Par contre, son homologue soufré n'a pu être décelé lorsque le composé est substitué en 3 par un groupement thiocétoformamidinique.

Tous les spectres relatifs aux 2H-thiopyranes substituées révèlent la présence :

- d'un ion m/e 171 $[C_{12}H_{11}O]^+$ qui se réarrangerait en un ion m/e 156 de structure quinonique par perte de CH_3



- d'un ion m/e 151 $[C_8H_7OS]^+$ de structure thioacylium qui, par perte d'un groupement méthyle, conduirait à l'ion m/e 136



- d'ions moléculaires doublement chargés et de fragments de masses moins élevées que celles correspondant aux ions décrits dans les schémas de fragmentation : m/e 115 $[C_9H_7]^+$; m/e 89 $[C_7H_5]^+$; m/e 77 $[C_6H_5]^+$; m/e 45 $[HCS]^+$.

3.4 - Formyl-3 méthylthio-6 phényl-5 2H-thiopyranne

Le pic de base du spectre correspond à l'ion $[M-CHO]^+$, c'est-à-dire m/e 219 $[C_{12}H_{11}S_2]^+$. Cet ion conduit aux fragments m/e 204 $[C_{11}H_8S_2]^+$ par perte de CH_3 et m/e 172 $[C_{11}H_8S]^+$ par perte de CH_3S d'abondance identique et à l'ion m/e 91 d'abondance plus faible. L'ion moléculaire conduit également aux ions m/e 202 $[C_{12}H_{10}OS]^+$ et m/e 233 $[C_{12}H_9OS_2]^+$. Enfin, on trouve dans la fragmentation l'ion m/e 203 $[C_{11}H_7S_2]^+$ qui conduirait à l'ion m/e 171 $[C_{11}H_7S]^+$ par perte de soufre (Schéma 13).

3.5 - Formyl-5 phényl-3 2H-thiopyrannone-2

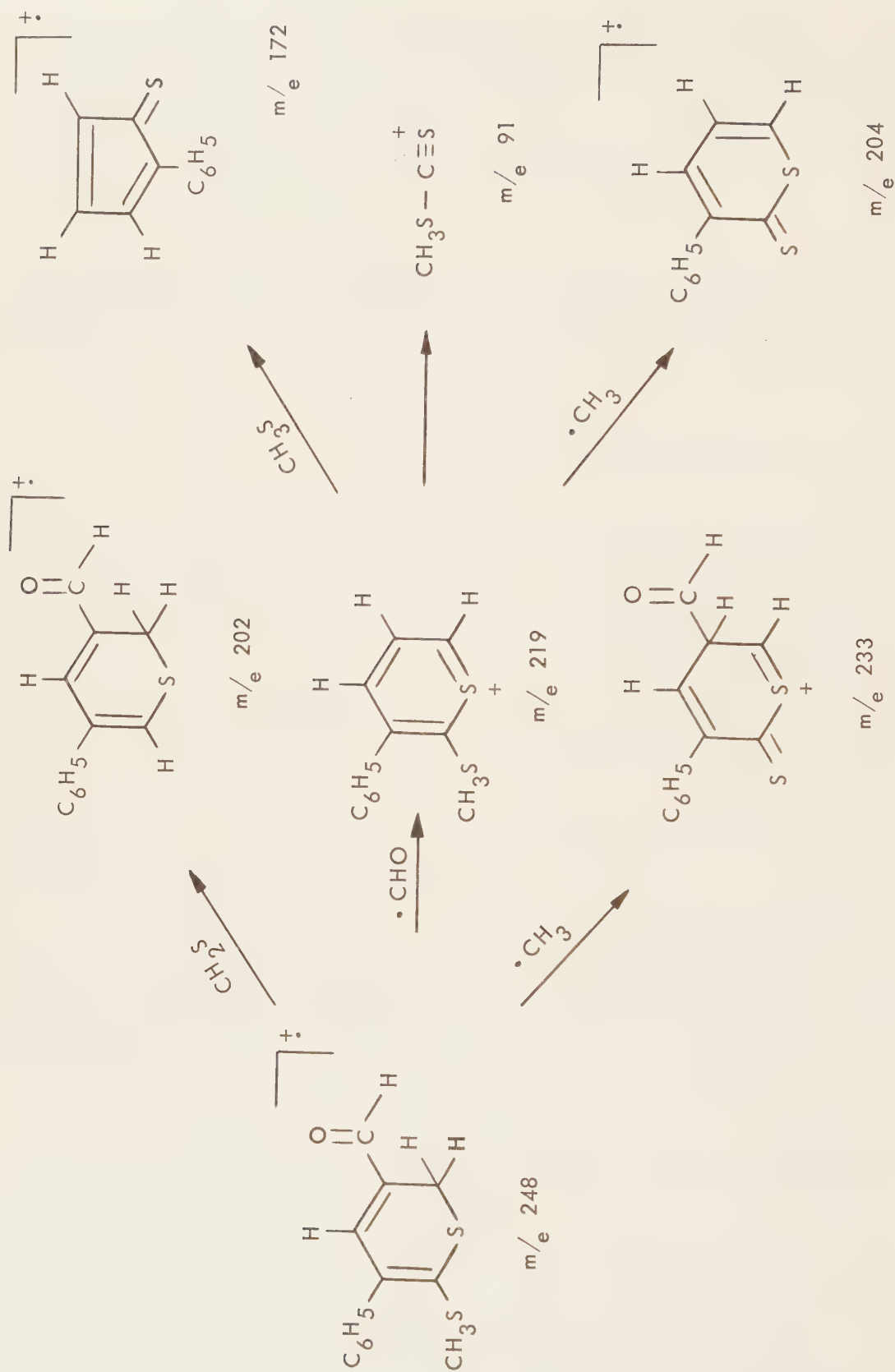
Le pic de base du spectre correspond à l'ion moléculaire, c'est-à-dire m/e 216 $[C_{12}H_8O_2S]^+$. La perte successive de deux molécules de CO conduirait à l'ion m/e 188 $[C_{11}H_8OS]^+$, puis à l'ion m/e 160 $[C_{10}H_8S]^+$. L'examen des intensités relatives montre que l'ion fragment m/e 116 se formerait aussi facilement que celui de masse 128 $[C_{10}H_8]^+$. On trouve un ion métastable à m/e 187 $[C_{11}H_7OS]^+$ qui, après pertes successives de CO et de CS, conduirait à l'ion m/e 115 $[C_9H_7]^+$ (Schéma 14).

4 - PERCHLORATES DE THIOPYRYLIUM SUBSTITUES

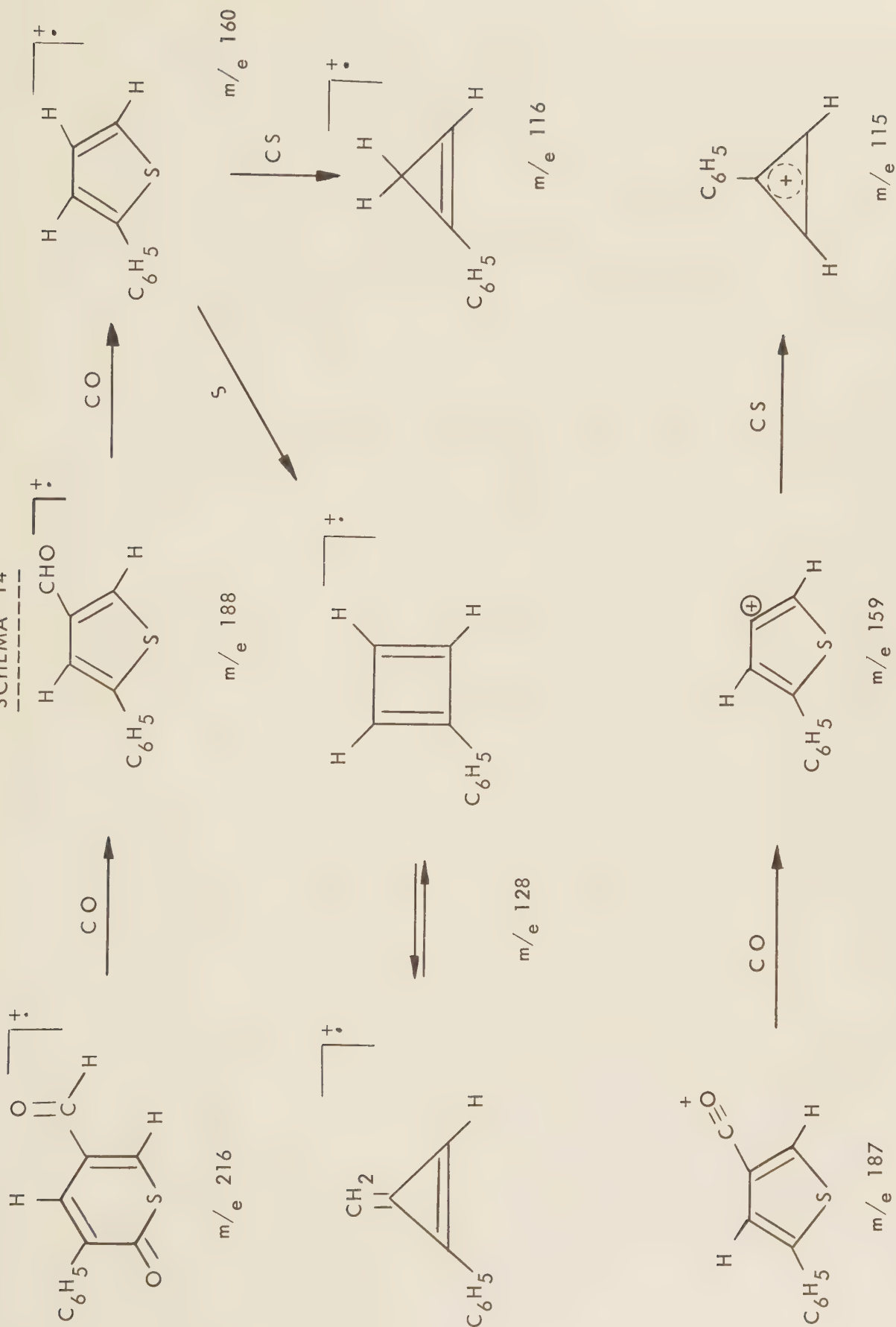
Les sels de pyrylium ont fait l'objet d'études par spectrométrie de masse (64). Il nous a semblé intéressant d'analyser la fragmentation de leurs homologues soufrés.

Le pic moléculaire est toujours présent dans le spectre des cations acétyl-3 aryl-6 thiopyrylium. Toutefois, le pic de base correspond au fragment de masse $[M-R]^+$ résultant de la perte du groupement acétyle de l'ion thiopyrylium réarrangé en 2H-thiopyranne substitué.

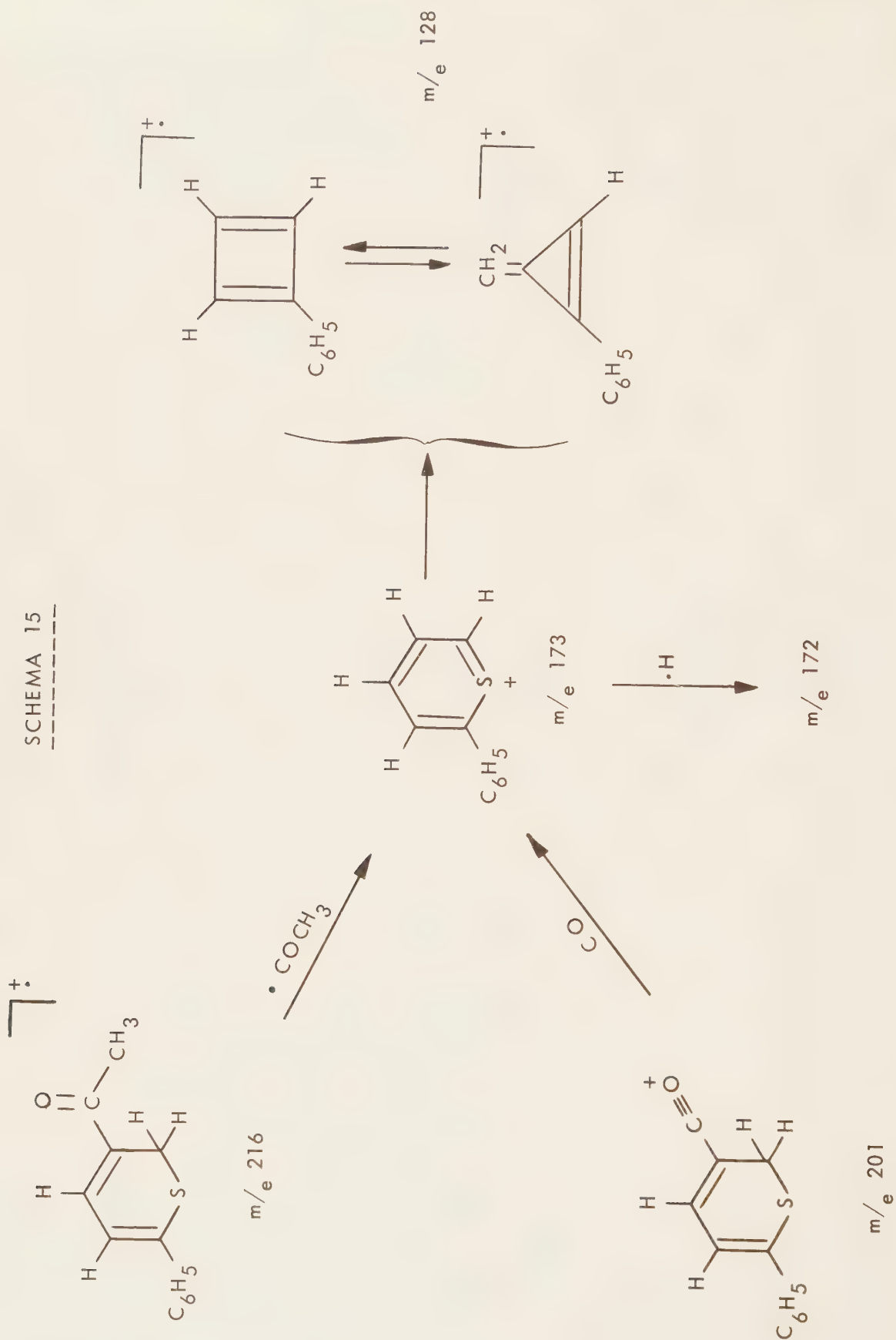
SCHEMA 13



SCHEMA 14



SCHEMA 15



L'analyse du spectre relatif au composé substitué en position 6 par un groupement (p)-méthoxyphényle présente le même schéma général de fragmentation que celui décrit pour les 2H-thiopyrannes correspondants. Si le composé est substitué en position 6 par un groupement phényle, on remarque que les ions de masse 216 $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{OS}]^+$ par perte du radical acyle et 201 $[\text{C}_{11}\text{H}_9\text{OS}]^+$ par perte de CO peuvent conduire à l'ion m/e 173 $[\text{C}_{11}\text{H}_9\text{S}]^+$. Ce dernier engendrerait plus facilement un fragment de masse 172 par perte d'hydrogène que l'ion m/e 128 par perte de HCS^+ (Schéma 15). On trouve également que l'ion m/e 187 $[\text{C}_{11}\text{H}_7\text{OS}]^+$ par perte d'oxyde de carbone conduit à m/e 159.

L'analyse des spectres des sels de thiopyrylium substitués montre la présence d'ions fragments à m/e 121 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{S}]^+$; m/e 100 $[\text{HClO}_4]^+$; m/e 89 $[\text{C}_7\text{H}_5]^+$; m/e 83 $[\text{ClO}_3]^+$; m/e 77 $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$; m/e 36 $[\text{HCl}]^+$.

CHAPITRE III

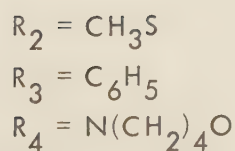
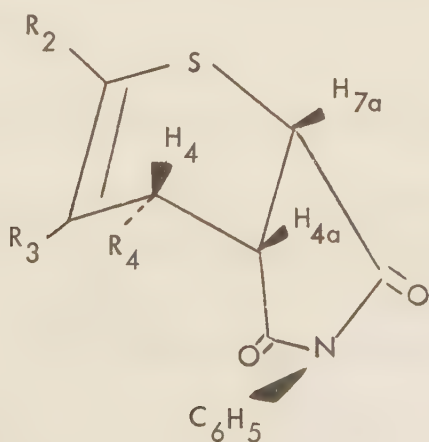
ACTION DES DIENOPHILES CYCLIQUES SUR LES VINYLOGUES DE THIOAMIDES ET DE DITHIOCARBAMATES

1 - INTRODUCTION

Nous avons essayé de généraliser la réaction de cycloaddition du type Diels-Alder, en opposant les vinylogues de thioamides ou les vinylogues de dithiocarbamates aux diénophiles cycliques.

2 - ACTION DES VINYLOGUES DE DITHIOCARBAMATES SUR LA N-PHENYLMALÉIMIDE

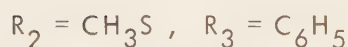
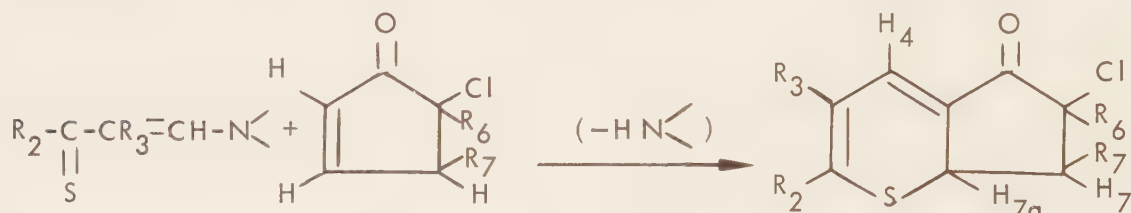
La réaction d'addition opposant la N-phénylmaléimide au vinylogue de dithiocarbamate s'effectue à température ambiante avec de bons rendements (Rdt % = 68). Le produit isolé en fin de réaction correspond au composé de cycloaddition. L'analyse R.M.N. a permis de décrire la structure spatiale de la molécule



H_{7a} et H_{4a} couplés de 9,2 Hz sont situés au-dessus du plan dihydrothiopyranique. H_4 couplé avec H_{4a} de 5 Hz serait en position cis. Le diénophile cyclique conduit donc au produit d'addition du type "endo". Une certaine rigidité du cycle azoté imposerait au cycle dihydrothiopyranique une structure de type bateau.

3 - ACTION DES VINYLOGUES DE THIOAMIDES ET DE DITHIOCARBAMATES SUR DES CYCLOPENTENONES SUBSTITUEES

En collaboration avec C. Rabiller, nous avons opposé des cyclopenténones diversement substituées (65, 66) aux vinylogues de thioamides et de dithiocarbamates. Les composés résultant de la réaction effectuée entre 20°C et 80°C correspondent aux produits de cycloaddition-élimination.

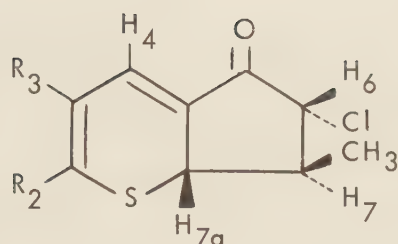


Une étude systématique par R.M.N. des tétrahydro 5, 6, 7, 7a cyclopenta [b] thiopyrannones -5 substituées a été effectuée afin de définir la géométrie spatiale des molécules. La structure de ces dernières demeure directement liée au nombre d'isomères présents dans la cyclopenténone de départ. En fonction de chaque type de cyclopenténone utilisé, nous discuterons sur la base de l'étude R.M.N. des configurations des produits obtenus.

3.1 - Cyclopenténones substituées par les groupements $R_6 = H$, $R_7 = CH_3$

Dans la cyclopenténone de départ, le composé majoritaire (80 %) correspond à une disposition du chlore en position 6 et du CH_3 en position 7 en trans. Il semble logique de penser que nous avons, pour le composé de cycloaddition-élimination, une conservation de la configuration au niveau des carbones C_6 et C_7 .

La remarque précédente semble être confirmée par la grandeur du couplage $J_{H_6-H_7}$ de 11,2 Hz. Ce couplage semble indiquer la prédominance de la



conformation transdiaxiale pour les protons 6 et 7. La grandeur du couplage de type allylique $J_{H_4-H_{7a}} = 2,3 \text{ Hz}$, en bon accord avec les données de la littérature (72), confirmerait une disposition quasi axiale de H_{7a} par rapport au plan de la double liaison C_4-C_{4a} . Les protons H_7 et H_{7a} couplés de $9,3 \text{ Hz}$ seraient en position trans. Ce produit présente donc une configuration trans-6,7 trans-7, 7a (tableau 11).

3.2 - Cyclopenténones substituées par les groupements $R_6 = \text{CH}_3$, $R_7 = \text{CH}_3$

La cyclopenténone de départ existe sous deux configurations (67). Dans l'une, présente à 60 %, le chlore en position 6 et le méthyle en position 7 sont en trans. Dans l'autre, présente à 40 %, le chlore en position 6 et le méthyle en position 5 sont en cis. La séparation des composés correspondant à chaque configuration n'ayant pas été possible avant et après réaction, on retrouve deux diastéréoisomères (fig. A et fig. B).

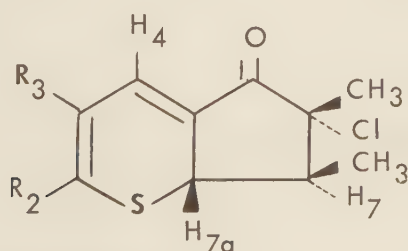


fig. A

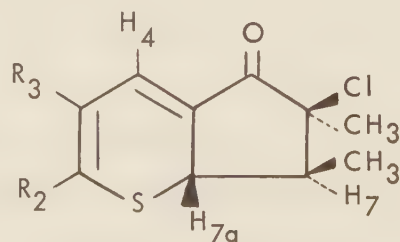


fig. B

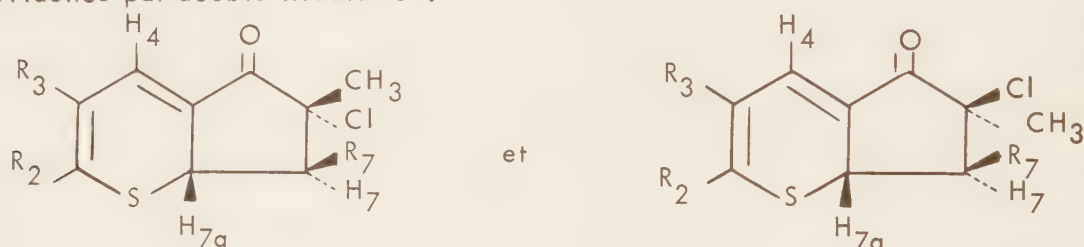
Les couplages sont $J_{H_7-H_{7a}} \approx 9,3 \text{ Hz}$ pour l'un et $J_{H_7-H_{7a}} \approx 9,8 \text{ Hz}$ pour l'autre. Ces valeurs apparaissent en accord avec une disposition trans pour les protons H_7 et H_{7a} . Le couplage $J_{H_4-H_{7a}} = 2,3 \text{ Hz}$ confirmerait la position axiale de H_{7a} . Par ailleurs, le couplage entre H_7 et le CH_3 porté par le même carbone est plus petit dans l'isomère trans (fig. A) $J = 6,5 \text{ Hz}$ que dans l'isomère cis (fig. B) $J = 6,9 \text{ Hz}$. On a fait une constatation analogue dans la série des cyclopenténones.

Ces considérations semblent indiquer que les composés (tableau 12) substitués en position 2 par $R_2 = (p)\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $(p)\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $(p)\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ présentent deux diastéréoisomères respectivement de structure trans-6,7 trans-7,7a et cis-6,7 trans-7,7a. Les composés substitués en position 2 par $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $(p)\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ présentent une structure cis-6,7 trans-7,7a. Du fait de la présence de deux carbones asymétriques au niveau de la cyclopenténone de départ, il serait théoriquement possible d'observer la formation de quatre diastéréoisomères. Expérimentalement nous en isolons deux.

3.3 - Cyclopenténones substituées par les groupements $R_6 = \text{CH}_3$, $R_7 = \text{H}$

La cyclopenténone utilisée présente un carbone asymétrique. On obtient après réaction deux isomères (tableau 13).

Dans l'isomère le plus abondant, on a $J_{\text{H}_7-\text{H}_{7a}} \approx 9,5 \text{ Hz}$ et $J_{\text{R}_7-\text{H}_{7a}} \approx 6,5 \text{ Hz}$. Ces valeurs apparaissent en accord avec une disposition trans entre H_7 et H_{7a} et une disposition cis entre R_7 et H_{7a} . La position équatoriale de R_7 semble être confirmée par l'existence d'un couplage 5J de type "zig-zag" (73) avec H_4 ($J_{\text{R}_7-\text{H}_4} \approx 0,5 \text{ Hz}$) mis en évidence par double irradiation.



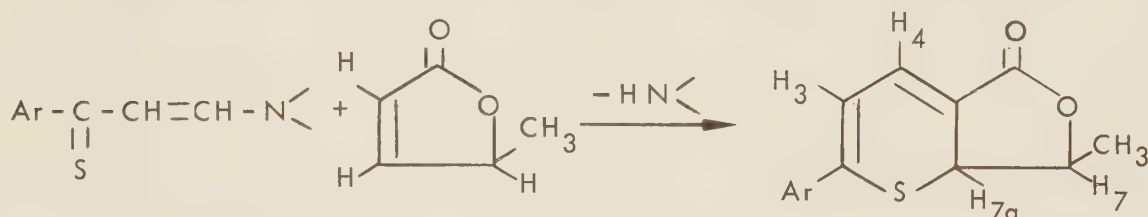
Dans l'isomère le moins abondant, on a $J_{\text{H}_7-\text{H}_{7a}} \approx 8,8 \text{ Hz}$ et $J_{\text{R}_7-\text{H}_{7a}} \approx 7,5 \text{ Hz}$. Nous aurions, pour les protons H_7 et R_7 la même disposition spatiale vis à vis de H_{7a} que dans le cas précédent. Les variations de la valeur des couplages s'expliqueraient en tenant compte d'une modification de la population conformationnelle. Cette hypothèse semble être confirmée du fait de la présence pour cet isomère de deux couplages 5J de type "zig-zag" ($J_{\text{H}_7-\text{H}_4} = 0,6 \text{ Hz}$ et $J_{\text{R}_7-\text{H}_4} = 0,5 \text{ Hz}$).

Cependant, il ne nous a pas été possible de préciser la position du chlore (ou du CH_3) en 6 par rapport à H_{7a} . Pour cela, il serait nécessaire de connaître la position de H_7 ou R_7 par rapport au chlore (ou au CH_3). Des études antérieures effectuées sur les cyclopenténones et sur les cyclopenténols avaient montré qu'un proton en position 7 situé en trans par rapport au chlore subit, sous l'influence du solvant aromatique, un effet diamagnétique plus marqué que le proton

situé en cis. Dans notre série, les protons H_7 et R_7 subissent exactement le même effet diamagnétique. Nous pensions pouvoir résoudre le problème en utilisant l'effet OVERHAUSER. Il apparaît que les variations d'intensité enregistrées pour les protons H_7 et R_7 , après irradiation du méthyle par champs faibles, sont trop faibles pour être significatives. Les nombres d'ondes correspondant aux bandes d'absorption dues aux liaisons $C=O$ sont donnés dans le tableau 14.

4 - ACTION DES VINYLOGUES DE THIOAMIDES SUR LES γ LACTONES SUBSTITUEES

En collaboration avec R. Chiron qui a préparé le diénophile utilisé, nous avons opposé la butène-2 méthyle-4 olide 1-4 (74) aux vinylogues de thioamides. Les composés résultant de la réaction effectuée à la température d'ébullition du benzène correspondent aux produits de cycloaddition-élimination (tableau 26).



Le couplage $J_{H_4-H_{7a}} = 2,5 \text{ Hz}$ confirmerait la position axiale de H_{7a} .

La valeur du couplage $J_{H_7-H_{7a}} = 7,4 \text{ Hz}$ semble un peu faible pour attribuer aux protons H_7 et H_{7a} une disposition trans. Il semble donc difficile d'attribuer avec ces données une configuration précise à la molécule. Les caractéristiques des spectres de R.M.N. et I.R. sont données dans les tableaux 15 et 16.

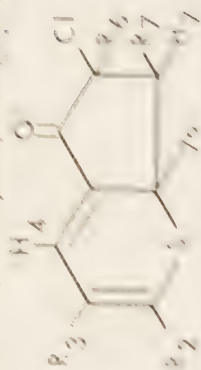


Tableau 11 - $R_6 = H$; $R_7 = CH_3$

R_2	R_3	H_A	$R_6 = H$	$R_7 = CH_3$	H_7	H_{7a}
$R_2 = CH_3$ 2, 36 (singulet)	$R_3 = C_6H_5$ 1, 24, 6, 7, 52 (multiplet)	1, 52 (doublet) $J_{H_6-H_7a} = 2, 3 Hz$	3, 22 (doublet) $J_{H_6-H_7} = 11, 2 Hz$	1, 43 (doublet) $J_{H_7-H_7a} = 6, 6 Hz$	2, 51 (doublet) $J_{H_7-H_7a} = 11, 2 Hz$ $J_{H_7-H_7a} = 6, 6 Hz$ $J_{H_7-H_7a} = 2, 3 Hz$	1, 51 (2 doublets) $J_{H_7a-H_6} = 2, 3 Hz$ $J_{H_7a-H_7} = 2, 3 Hz$
$R_2 = (CH_3)_2$ 2, 39 (singulet)	$R_3 = H$ 6, 62 (doublet) $J_{H_3-H_4} = 6, 6 Hz$	1, 52 (doublet) $J_{H_4-H_3} = 6, 6 Hz$ $J_{H_4-H_7a} = 2, 3 Hz$	3, 22 (doublet) $J_{H_6-H_7} = 11, 2 Hz$	1, 43 (doublet) $J_{H_7-H_7a} = 6, 6 Hz$	2, 51 (doublet) $J_{H_7-H_7a} = 11, 2 Hz$ $J_{H_7-H_7a} = 6, 6 Hz$ $J_{H_7-H_7a} = 2, 3 Hz$	4, 52 (2 doublets) $J_{H_7a-H_6} = 2, 3 Hz$ $J_{H_7a-H_7} = 9, 3 Hz$

Tableau 12 - $R_6 = CH_3$; $R_7 = CH_3$

R_2	R_3	H_A	$R_6 = CH_3$	H_7	H_{7a}
$R_2 = C_6H_5$ $\delta_{H_{m,p}} = 7, 24 = 7, 52$ (multiplet)	$R_3 = H$ 6, 69 (doublet) $J_{H_3-H_4} = 6, 6 Hz$	7, 12 (doublet) $J_{H_4-H_3} = 6, 6 Hz$ $J_{H_4-H_7a} = 2, 3 Hz$	1, 40 (singulet) $J_{H_7-H_7} = 6, 9 Hz$	2, 74 (2 doublets) $J_{H_7-H_7} = 6, 9 Hz$ $J_{H_7-H_7a} = 9, 8 Hz$	3, 96 (2 doublets) $J_{H_7a-H_6} = 2, 3 Hz$ $J_{H_7a-H_7} = 9, 8 Hz$

Tableau 12 (suite)

R_2	R_3	H_4	$R_6 = CH_3$	$R_7 = CH_3$	H_7	H_{7a}
$R_2 = (p)\text{-BrC}_6\text{H}_4$ 7,64 et 7,72 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	$R_3 = H$ 6,66 (doublet) $J_{R_3-H_4} = 6,5 \text{ Hz}$	7,10 (doublets) $J_{H_4-R_3} = 6,5 \text{ Hz}$ $J_{H_4-H_{7a}} = 2,3 \text{ Hz}$	1,67 (singulet)	1,39 (doublet) $J_{R_7-H_7} = 6,5 \text{ Hz}$	2,29 (2 doublets) $J_{H_7-R_7} = 6,5 \text{ Hz}$ $J_{H_7-H_{7a}} = 9,4 \text{ Hz}$	4,06 (2 doublets) $J_{H_{7a}-H_4} = 2,3 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-H_7} = 9,4 \text{ Hz}$
$R_2 = (p)\text{-BrC}_6\text{H}_4$ 7,64 et 7,72 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	$R_3 = H$ 6,65 (doublet) $J_{R_3-H_4} = 6,5 \text{ Hz}$	7,09 (doublets) $J_{H_4-R_3} = 6,5 \text{ Hz}$ $J_{H_4-H_{7a}} = 2,3 \text{ Hz}$	1,69 (singulet)	1,34 (doublet) $J_{R_7-H_7} = 6,8 \text{ Hz}$	2,74 (2 doublets) $J_{H_7-R_7} = 6,8 \text{ Hz}$ $J_{H_7-H_{7a}} = 9,9 \text{ Hz}$	3,93 (2 doublets) $J_{H_{7a}-H_4} = 2,3 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-H_7} = 9,9 \text{ Hz}$
$R_2 = (p)\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 7,34 et 7,54 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	$R_3 = H$ 6,66 (doublet) $J_{R_3-H_4} = 6,5 \text{ Hz}$	7,13 (doublets) $J_{H_4-R_3} = 6,5 \text{ Hz}$ $J_{H_4-H_{7a}} = 2,2 \text{ Hz}$	1,66 (singulet)	1,37 (doublet) $J_{R_7-H_7} = 6,5 \text{ Hz}$	2,30 (2 doublets) $J_{H_7-R_7} = 6,5 \text{ Hz}$ $J_{H_7-H_{7a}} = 9,4 \text{ Hz}$	4,08 (2 doublets) $J_{H_{7a}-H_4} = 2,2 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-H_7} = 9,4 \text{ Hz}$
$R_2 = (p)\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 7,34 et 7,54 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	$R_3 = H$ 6,66 (doublet) $J_{R_3-H_4} = 6,5 \text{ Hz}$	7,13 (doublets) $J_{H_4-R_3} = 6,5 \text{ Hz}$ $J_{H_4-H_{7a}} = 2,3 \text{ Hz}$	1,40 (singulet)	1,32 (doublet) $J_{R_7-H_7} = 6,9 \text{ Hz}$	2,80 (2 doublets) $J_{H_7-R_7} = 6,9 \text{ Hz}$ $J_{H_7-H_{7a}} = 9,7 \text{ Hz}$	3,95 (2 doublets) $J_{H_{7a}-H_4} = 2,3 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-H_7} = 9,7 \text{ Hz}$

Tableau 12 (suite)

R_2	R_3	H_4	$R_6 = CH_3$	$R_7 = CH_3$	H_7	H_{7a}
$R_2 = (p)\text{-CH}_3$ 3, 92 (singulet) $\Sigma J = 8 \text{ Hz}$	$R_3 = H$ 6, 66 (doublet) $J_{R_3-H_4} = 6, 5 \text{ Hz}$	7, 11 (doublets) $J_{H_4-R_3} = 6, 5 \text{ Hz}$ $J_{H_4-H_{7a}} = 2, 3 \text{ Hz}$	1, 39 (singulet)	1, 31 (doublet) $J_{R_7-H_7} = 6, 9 \text{ Hz}$	2, 74 (2 doublets) $J_{H_7-R_7} = 6, 9 \text{ Hz}$ $J_{H_7-H_{7a}} = 9, 8 \text{ Hz}$	3, 92 (2 doublets) $J_{H_{7a}-H_4} = 2, 3 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-H_7} = 9, 8 \text{ Hz}$
$R_2 = (p)\text{-CH}_3$ 3, 82 (singulet) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	$R_3 = H$ 6, 63 (doublet) $J_{R_3-H_4} = 6, 5 \text{ Hz}$	7, 15 (doublets) $J_{H_4-R_3} = 6, 5 \text{ Hz}$ $J_{H_4-H_{7a}} = 2, 2 \text{ Hz}$	1, 66 (singulet)	1, 36 (doublet)	2, 30 (2 doublets) $J_{H_7-R_7} = 6, 5 \text{ Hz}$ $J_{H_7-H_{7a}} = 9, 3 \text{ Hz}$	4, 06 (2 doublets) $J_{H_{7a}-H_4} = 2, 2 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-H_7} = 9, 3 \text{ Hz}$
$R_2 = (p)\text{-CH}_3$ 3, 82 (singulet) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	$R_3 = H$ 6, 63 (doublet) $J_{R_3-H_4} = 6, 5 \text{ Hz}$	7, 15 (doublets) $J_{H_4-R_3} = 6, 5 \text{ Hz}$ $J_{H_4-H_{7a}} = 2, 2 \text{ Hz}$	1, 41 (singulet)	1, 32 (doublet)	2, 77 (2 doublets) $J_{H_7-R_7} = 6, 9 \text{ Hz}$ $J_{H_7-H_{7a}} = 9, 7 \text{ Hz}$	3, 95 (2 doublets) $J_{H_{7a}-H_4} = 2, 2 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-H_7} = 9, 7 \text{ Hz}$

Tableau 13 - $R_6 = CH_3$; $R_7 = H$

R_2	R_3	H_4	$R_6 = CH_3$	$R_7 = H$	H_7	H_{7a}
$R_2 = CH_3$ 2, 31 (singulet)	$R_3 = C_6H_5$ 7, 31 (singulet)	7, 20 (doublets) $J_{H_4-R_7} = 0, 5 \text{ Hz}$ $J_{H_4-H_{7a}} = 2, 3 \text{ Hz}$	1, 78 (singulet)	2, 92 (multiplet) $J_{R_7-H_4} = 0, 5 \text{ Hz}$ $J_{R_7-H_7} = 13, 9 \text{ Hz}$ $J_{R_7-H_{7a}} = 6, 5 \text{ Hz}$	2, 18 (2 doublets) $J_{H_7-R_7} = 13, 9 \text{ Hz}$ $J_{H_7-H_{7a}} = 9, 5 \text{ Hz}$	4, 48 (multiplet) $J_{H_{7a}-H_4} = 2, 3 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-H_7} = 9, 5 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-R_7} = 6, 5 \text{ Hz}$

Tableau 13 (suite)

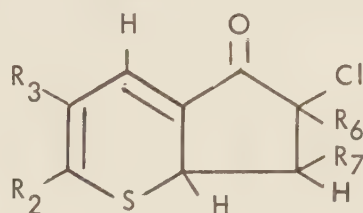
R_2	R_3	H_4	$R_6 = CH_3$	$R_7 = H$	H_7	H_{7a}
$R_2 = C_6H_5$ 7,41 - 7,90 (multiplet)	$R_3 = H$ 6,81 (doublet) $J_{R_3-H_4} = 6,5 \text{ Hz}$	7,26 (multiplet) $J_{H_4-R_3} = 6,5 \text{ Hz}$ $J_{H_4-R_7} = 0,5 \text{ Hz}$ $J_{H_4-H_{7a}} = 2,4 \text{ Hz}$	1,77 (singulet)	2,95 (multiplet) $J_{R_7-H_4} = 0,5 \text{ Hz}$ $J_{R_7-H_7} = 14,3 \text{ Hz}$ $J_{R_7-H_{7a}} = 6,5 \text{ Hz}$	2,23 (2 doublets) $J_{H_7-R_7} = 14,3 \text{ Hz}$ $J_{H_7-H_{7a}} = 9,5 \text{ Hz}$	4,57 (multiplet) $J_{H_{7a}-H_4} = 2,4 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-H_7} = 9,5 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-R_7} = 6,5 \text{ Hz}$
$R_2 = (p)\text{-Br } C_6H_4$ 7,51 et 7,56 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	$R_3 = H$ 6,78 (doublet) $J_{R_3-H_4} = 6,5 \text{ Hz}$	7,24 (multiplet) $J_{H_4-R_3} = 6,5 \text{ Hz}$ $J_{H_4-R_7} = 0,5 \text{ Hz}$ $J_{H_4-H_{7a}} = 2,3 \text{ Hz}$	1,79 (singulet)	2,99 (multiplet) $J_{R_7-H_4} = 0,5 \text{ Hz}$ $J_{R_7-H_7} = 13,9 \text{ Hz}$ $J_{R_7-H_{7a}} = 6,5 \text{ Hz}$	2,24 (2 doublets) $J_{H_7-R_7} = 13,9 \text{ Hz}$ $J_{H_7-H_{7a}} = 9,5 \text{ Hz}$	4,56 (multiplet) $J_{H_{7a}-H_4} = 2,3 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-H_7} = 9,5 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-R_7} = 6,5 \text{ Hz}$
$R_2 = (p)\text{-Br } C_6H_4$ 7,51 et 7,56 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	$R_3 = H$ 6,79 (doublet) $J_{R_3-H_4} = 6,5 \text{ Hz}$	7,23 (multiplet) $J_{H_4-R_3} = 6,5 \text{ Hz}$ $J_{H_4-R_7} = 0,5 \text{ Hz}$ $J_{H_4-H_7} = 0,6 \text{ Hz}$ $J_{H_4-H_{7a}} = 2,3 \text{ Hz}$	1,65 (singulet)	2,89 (multiplet) $J_{R_7-H_4} = 0,5 \text{ Hz}$ $J_{R_7-H_7} = 13,5 \text{ Hz}$ $J_{R_7-H_{7a}} = 7,5 \text{ Hz}$	2,65 (multiplet) $J_{H_7-H_4} = 0,6 \text{ Hz}$ $J_{H_7-R_7} = 13,5 \text{ Hz}$ $J_{H_7-H_{7a}} = 8,8 \text{ Hz}$	4,33 (multiplet) $J_{H_{7a}-H_4} = 2,3 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-H_7} = 8,8 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-R_7} = 7,5 \text{ Hz}$
$R_2 = (p)\text{-Cl } C_6H_4$ 7,39 et 7,56 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	$R_3 = H$ 6,73 (doublet) $J_{R_3-H_4} = 6,4 \text{ Hz}$	7,19 (multiplet) $J_{H_4-R_3} = 6,5 \text{ Hz}$ $J_{H_4-R_7} = 0,5 \text{ Hz}$ $J_{H_4-H_{7a}} = 2,3 \text{ Hz}$	1,77 (singulet)	2,97 (multiplet) $J_{R_7-H_4} = 0,5 \text{ Hz}$ $J_{R_7-H_7} = 13,9 \text{ Hz}$ $J_{R_7-H_{7a}} = 6,5 \text{ Hz}$	2,23 (2 doublets) $J_{H_7-R_7} = 13,9 \text{ Hz}$ $J_{H_7-H_{7a}} = 9,4 \text{ Hz}$	4,53 (multiplet) $J_{H_{7a}-H_4} = 2,3 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-H_7} = 9,4 \text{ Hz}$ $J_{H_{7a}-R_7} = 6,5 \text{ Hz}$

Tableau 13 (suite)

R_2	R_3	H_4	$R_6 = CH_3$	$R_7 = H$	H_7	H_{7a}
$R_2 = (p) - CH_3$ $2,39$ (singulet) IC_6H_4 $7,19$ et $7,53$ (2 doublets) $\sum J = 8,4$ Hz 	$R_3 = H$ $6,76$ (doublet) $J_{R_3-H_4} = 6,5$ Hz 	$7,22$ (multiplet) $J_{H_4-R_3} = 6,5$ Hz $J_{H_4-R_7} = 0,5$ Hz $J_{H_4-H_{7a}} = 2,3$ Hz 	$1,76$ (singulet) 	$2,94$ (multiplet) $J_{R_7-H_4} = 0,5$ Hz $J_{R_7-H_7} = 14,1$ Hz $J_{R_7-H_{7a}} = 6,5$ Hz 	$2,21$ (2 doublets) $J_{H_7-R_7} = 14,1$ Hz $J_{H_7-H_{7a}} = 9,5$ Hz 	$4,52$ (multiplet) $J_{H_{7a}-H_4} = 2,3$ Hz $J_{H_{7a}-H_7} = 9,5$ Hz $J_{H_{7a}-R_7} = 6,5$ Hz
$R_2 = \text{thiényle}$ $7,04 - 7,16$ (multiplet) $7,40 - 7,54$ (multiplet) 	$R_3 = H$ $6,85$ (doublet) $J_{R_3-H_4} = 6,5$ Hz 	$7,24$ (multiplet) $J_{H_4-R_3} = 6,5$ Hz $J_{H_4-R_7} = 0,5$ Hz $J_{H_4-H_{7a}} = 2,3$ Hz 	$1,77$ (singulet) 	$2,96$ (multiplet) $J_{R_7-H_4} = 0,5$ Hz $J_{R_7-H_7} = 13,9$ Hz $J_{R_7-H_{7a}} = 6,5$ Hz 	$2,25$ (2 doublets) $J_{H_7-R_7} = 13,9$ Hz $J_{H_7-H_{7a}} = 9,5$ Hz 	$4,53$ (multiplet) $J_{H_{7a}-H_4} = 2,3$ Hz $J_{H_{7a}-H_7} = 9,5$ Hz $J_{H_{7a}-R_7} = 6,5$ Hz
$R_2 = \text{thiényle}$ $7,04 - 7,16$ (multiplet) $7,40 - 7,54$ (multiplet) 	$R_3 = H$ $6,85$ (doublet) $J_{R_3-H_4} = 6,5$ Hz 	$7,24$ (multiplet) $J_{H_4-R_3} = 6,5$ Hz $J_{H_4-R_7} = 0,5$ Hz $J_{H_4-H_{7a}} = 2,3$ Hz 	$1,64$ (singulet) 	$2,89$ (multiplet) $J_{R_7-H_4} = 0,5$ Hz $J_{R_7-H_7} = 13,4$ Hz $J_{R_7-H_{7a}} = 7,5$ Hz 	$2,67$ (multiplet) $J_{H_7-H_4} = 0,6$ Hz $J_{H_7-R_7} = 13,4$ Hz $J_{H_7-H_{7a}} = 8,8$ Hz 	$4,31$ (multiplet) $J_{H_{7a}-H_4} = 2,3$ Hz $J_{H_{7a}-H_7} = 8,8$ Hz $J_{H_{7a}-R_7} = 7,5$ Hz

Tableau 14

Spectre infrarouge de tétrahydro-5, 6, 7, 7a cyclopenta[b] thiopyrannones-5 substituées.
 Nombre d'onde (cm^{-1}) des bandes d'absorption dues aux liaisons $\text{C}=\text{O}$



R_2	R_3	R_6	R_7	$\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{KBr})$	$\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{CCl}_4)$
CH_3S	C_6H_5	CH_3	H	1698	1715
C_6H_5	H	CH_3	H	1700	1723
(p)-Br C_6H_4	H	CH_3	H	1699	1718
(p)-Cl C_6H_4	H	CH_3	H	1705	1718
(p)- CH_3 C_6H_4	H	CH_3	H	1708	1715
(p)- CH_3O C_6H_4	H	CH_3	H	1710	1715
thiényle	H	CH_3	H	1705	1715
CH_3S	C_6H_5	H	CH_3	1705	1722
(p)- CH_3 C_6H_4	H	H	CH_3	1703	1715
(p)- CH_3O C_6H_4	H	H	CH_3	1699	1720
C_6H_5	H	CH_3	CH_3	1712	1722
(p)-Br C_6H_4	H	CH_3	CH_3	1712	1722
(p)-Cl C_6H_4	H	CH_3	CH_3	1712	1722
(p)- CH_3 C_6H_4	H	CH_3	CH_3	1710	1722
(p)- CH_3O C_6H_4	H	CH_3	CH_3	1705	1720

Aryl-6 méthyl-7 dihydro-7,7a 5H-thiopyranne [2,3-C] furanone-5 (Solvant CDCl_3)

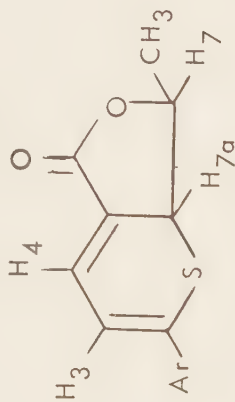


Tableau 15 : Spectre de R.M.N.

Ar	H ₃	H ₄	H ₇	H _{7a}	CH ₃
Ar : (p)-ClC ₆ H ₄ 7,39 et 7,54 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	6,67 (doublet) $J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 6,2 \text{ Hz}$	7,03 (2 doublets) $J_{\text{H}_4-\text{H}_{7a}} = 2,5 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 6,2 \text{ Hz}$	4,61 (multiplet) $J_{\text{H}_7-\text{H}_{7a}} = 7,4 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}_7-\text{CH}_3} = 6,3 \text{ Hz}$	3,92 (2 doublets) $J_{\text{H}_{7a}-\text{H}_7} = 7,4 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}_{7a}-\text{H}_4} = 2,5 \text{ Hz}$	1,58 (doublet) $J_{\text{CH}_3-\text{H}_7} = 6,3 \text{ Hz}$
Ar : (p)-CH ₃ OC ₆ H ₄ 3,83 (singulet) 6,92 et 7,57 (2 doublets) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	6,70 (doublet) $J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 6,0 \text{ Hz}$	7,11 (2 doublets) $J_{\text{H}_4-\text{H}_{7a}} = 2,5 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 6,0 \text{ Hz}$	4,65 (multiplet) $J_{\text{H}_7-\text{H}_{7a}} = 7,4 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}-\text{CH}_3} = 6,2 \text{ Hz}$	3,91 (2 doublets) $J_{\text{H}_{7a}-\text{H}_7} = 7,4 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}_{7a}-\text{H}_4} = 2,5 \text{ Hz}$	1,59 (doublet) $J_{\text{CH}_3-\text{H}_7} = 6,2 \text{ Hz}$

Tableau 16 : Spectre infrarouge — Nombre d'onde (cm^{-1}) des bandes d'absorption dues aux liaisons $\text{C}=\text{O}$

Ar	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (KBr)	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (CCl_4)
(p)-ClC ₆ H ₄	1745	1765
(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	1745	1765

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - AMINO-4 DIHYDRO-3,4 2H-THIOPYRANNES SUBSTITUES

On chauffe sous reflux et agitation magnétique 0,01 mole de vinylogue de thioamide et 0,015 mole de diénophile en solution dans 10 cm³ de benzène. Le déroulement de la réaction est suivi par chromatographie sur plaque. En fin de réaction, la solution benzénique est chromatographiée sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau (éluant : benzène). La purification du dihydrothiopyranne substitué s'effectue par cristallisation dans l'éthanol puis dans l'éther de pétrole.

Lorsque l'on utilise comme diénophile l'acrylamide, on emploie le mode opératoire décrit précédemment. Toutefois, au stade de la chromatographie sur alumine, on utilise l'éthanol bouillant comme éluant.

2 - 2H-THIOPYRANNES SUBSTITUES

On emploie le mode opératoire précédent. On utilise le benzène comme éluant pour la chromatographie sur alumine. On peut passer sélectivement d'amino-4 dihydro-3,4 2H-thiopyrannes substitués aux 2H-thiopyrannes substitués. On chauffe sous reflux et agitation magnétique pendant quelques heures 0,002 mole du dihydrothiopyranne substitué en solution dans un mélange de 20 cm³ d'éthanol et 5 cm³ de soude à 10 %. Après filtration à chaud, le composé précipite à température ambiante. On le purifie par cristallisations successives dans un mélange éthanol - éther de pétrole (Rdt % : 65).

3 - PERCHLORATE DE TRIPHENYLMETHYLE

A 2 g de triphényl carbinol en suspension dans 20 cm³ d'anhydride acétique, on ajoute lentement en agitant 2 cm³ d'acide perchlorique. La solution s'échauffe et prend une coloration orangée. On note l'apparition d'un précipité abondant. On poursuit l'agitation jusqu'à retour de la température vers 20°C. Après adjonction d'éther sulfurique, on essore le précipité (Rdt % : 76).

4 - PERCHLORATES DE THIOPYRYLIUM SUBSTITUES

On ajoute avec agitation magnétique et à température ambiante 0,005 mole de 2H-thiopyranne substitué à 0,01 mole de perchlorate de triphénylméthyle en suspension dans quelques cm³ d'acétonitrile. Le temps d'apparition du précipité correspondant au sel attendu est variable mais l'addition lente d'éther sulfurique anhydre favorise cette précipitation. La purification des perchlorates de thiopyrylium s'effectue par cristallisation dans l'acide acétique ou l'acétonitrile. (Tableau 24).

5 - TRIIODURE D'ACÉTYL-3 (p)-METHOXYPHENYL-6 THIOPYRYLIUM

On chauffe à reflux quelques minutes 0,003 mole de perchlorate d'acétyl-3 (p)-méthoxyphényl-6 thiopyrylium en solution dans 15 cm³ d'éthanol et 5 cm³ d'acide iodhydrique. On purifie le triiodure d'acétyl-3 (p)-méthoxyphényl-6 thiopyrylium par cristallisations successives dans l'acétonitrile. Cristaux noirs. (F°C : 165-166 ; Rdt % : 98).

Analyse :	C ₁₄	H ₁₃	I ₃	O ₂	S	Calc. %	C	26,85	H	2,09	S %	5,12
						Tr. %		27,81		2,15		4,59

6 - ACÉTYL-3 (p)-METHOXYPHENYL-6 2H-THIOPYRANNONE-2

On chauffe sous reflux et avec agitation, pendant six heures, 0,006 mole de perchlorate d'acétyl-3(p)-méthoxyphényl-6 thiopyrylium et 10 g de bioxyde de manganèse dans 50 cm³ de benzène. Après filtration à chaud, on lave plusieurs fois le précipité de bioxyde de manganèse au moyen de benzène bouillant. La solution benzénique réduite est chromatographiée sur alumine désactivée par 5 % d'eau (éluant : benzène).

On termine la purification du composé par cristallisation dans l'éthanol (F°C : 148-151 ; Rdt % : 5).

7 - ACETYL-3 (p)-METHOXYPHENYL-6 2H-THIOPYRANNETHIONE-2

On chauffe à reflux et avec agitation magnétique 0,003 mole de perchlorate d'acétyl-3(p)-méthoxyphényl-6 thiopyrylium et 4 g de soufre dans 20 cm³ de pyridine préalablement séchée. Par refroidissement, le soufre fondu cristallise. On extrait par l'éther sulfurique la solution pyridinique diluée par de l'eau. Après l'avoir lavée abondamment à l'eau et séchée, on concentre la couche étherée. On chromatographie le résidu, repris par du benzène, sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau (éluant : benzène). On termine la purification de l'acétyl-3(p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannethione-2 par cristallisation dans un mélange acétate d'éthyle - éther de pétrole. Cristaux rouges. (F°C : 162 - 164 ; Rdt % : 4).

Analyse	C ₁₄ H ₁₂ O ₂ S ₂	Calc. %	C	60,84	H	4,37	S	23,20
		Tr. %		60,84		4,58		23,11

8 - ACETYL-3 ETHYLTHIO-2 (p)-METHOXYPHENYL-6 2H-THIOPYRANNE

On chauffe à reflux et avec agitation magnétique 0,003 mole de perchlorate d'acétyl-3(p)-méthoxyphényl-6 thiopyrylium et 10 cm³ d'éthanethiol dans 50 cm³ de benzène pendant 4 heures. Après un lavage abondant à l'eau, la solution benzénique réduite est chromatographiée sur alumine désactivée par 5 % d'eau (éluant : benzène). On purifie le composé par cristallisation dans l'éthanol (tableau 23).

9 - FORMYL-5 PHENYL-3 2H-THIOPYRANNONE-2

On chauffe à reflux et avec agitation magnétique pendant 8 heures 0,0035 mole de perchlorate de formyl-5 méthylthio-2 phényl-3 thiopyrylium en solution hydroalcoolique et benzénique (40 cm³ d'éthanol, 5 cm³ d'eau, 40 cm³ de benzène). Les solvants évaporés, on chromatographie le résidu repris par du benzène, sur alumine désactivée par 5 % d'eau (éluant : benzène). On purifie la formyl-5 phényl-3 2H-thiopy-

rannone-2 par cristallisation dans un mélange éthanol - éther de pétrole (F°C : 107 - 108 ; Rdt % : 64).

Analyse : C ₁₂ H ₈ O ₂ S	Calc. %	C	66,55	H	3,72	S	14,61
	Tr. %		66,64		3,73		14,83

10 - ACTION DU CHLORURE D'ACETYLE SUR LA(p)-METHOXYPHENYL-6 2H-THIOPYRANNE - CARBOXAMIDE -3

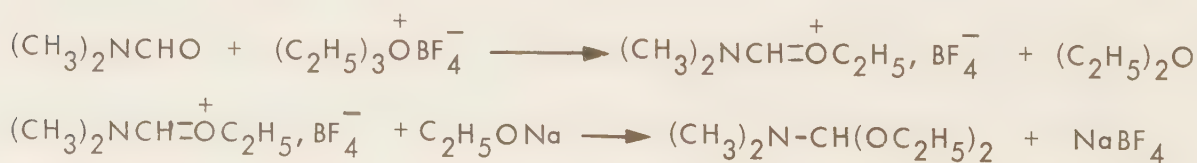
A 0,005 mole de (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannecarboxamide-3 dans 20 cm³ de pyridine préalablement séchée, on ajoute lentement sous agitation 0,02 mole de chlorure d'acétyle anhydre à température ambiante. On note un fort échauffement de la solution et l'apparition d'un précipité. On maintient l'agitation 1/2 heure, puis après addition de benzène, on chauffe 10 minutes la solution au bain-marie bouillant. On essore et on lave le précipité à l'éther sulfurique. Le filtrat lavé à l'eau est extrait par du benzène. Après avoir séché et évaporé le solvant, on cristallise le résidu (qui n'est pas chromatographiable) dans l'éthanol. (F°C : 144 - 148 ; Rdt % : 55). (Tableau 23).

11 - (p)-METHOXYPHENYL-6 2H-THIOPYRANNETHIOCARBOXAMIDE -3

On fait barboter, 2 heures, H₂S avec agitation magnétique, dans une solution contenant 0,008 mole de cyano-3 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne, 40 cm³ de triéthylamine et 80 cm³ de pyridine. La solution prend une coloration noirâtre. Après évaporation des solvants basiques, on cristallise le résidu dans un mélange éthanol-benzène. (F°C : 180 - 183 ; Rdt % : 66). (Tableau 23).

12 - DIETHYLACETAL DE LA DIMETHYLFORMAMIDE

Ce composé est préparé selon les indications de la littérature (69), par action de la diméthylformamide sur le tétrafluoroborate de triéthylloxonium :



15 - CETENE

Le cétène est produit suivant les indications de la littérature (71) en faisant passer des vapeurs d'acétone sur un fil chauffé au rouge.



16 - [(p)-METHOXYPHENYL-6 2H-THIOPYRANNYL-3]-2 6H-THIAZINE-1,3 ONE-6

Le cétène barbote dans une solution composée de 0,01 mole de N'-thiopyrranoylformamide et 100 cm³ d'acétone. La coloration rouge initiale disparaît après environ 3 heures. Le solvant évaporé, on chromatographie le résidu sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau (éluant : benzène chaud). On purifie la thiazinone substituée par cristallisation dans l'éthanol. (F°C : 173-175 ; Rdt % : 74 ; $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ Kbr : 1666 cm⁻¹).

Analyse : C ₁₆ H ₁₃ NO ₂ S ₂	Calc. % :	C	60,92	H	4,15	S	20,33
	Tr. %		60,97		4,08		20,23

17 - [(p)-METHOXYPHENYL-6 2H-THIOPYRANNYL-3]-2 6H-THIAZINE-1,3 THIONE-6

On chauffe 4 heures à reflux une solution de 0,002 mole de thiazinone substituée et 0,8 g de pentasulfure de phosphore dans 40 cm³ de benzène. On filtre à chaud la solution violette obtenue. On lave plusieurs fois à l'eau puis on sèche et on évapore le filtrat. On cristallise le résidu dans l'éthanol après chromatographie sur alumine désactivée par 5 % d'eau (éluant : benzène). (F°C : 168-169 ; Rdt % : 35).

Analyse : C ₁₆ H ₁₃ NOS ₃	Calc. % :	57,97	H	3,95	S	29,02
	Tr. % :	58,44		4,01		28,09

18 - N-PHENYL METHYLTHIO-6 MORPHOLINO-4 PHENYL-5 DIHYDRO-2,3 4H-THIOPYRANNE-DICARBOXIMIDE-2,3

On ajoute à 0,0035 mole de vinylogue de dithiocarbamate dans 20 cm³ de benzène, sous agitation magnétique et à température ambiante, et 0,005 mole de N-phénylmaléimide quelques cristaux d'hydroquinone. Après disparition de la coloration jaune, on évapore le solvant et on cristallise le résidu dans un mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle. (Rdt % : 68 ; F°C : 148 - 151).

Analyse : C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₃ S ₂	- Calc. % :	C	63,69	H	5,35	S	14,17
	Tr. % :		63,71		5,54		14,11

19 - TETRAHYDRO 5,6,7,7a CYCLOPENTA[b] THIOPYRANNONES-5 SUBSTITUEES

On ajoute à 0,005 mole de vinylogue de thioamide ou de dithiocarbamate dans 60 cm³ de benzène, sous agitation magnétique, quelques cristaux d'hydroquinone et 0,0055 mole de cyclopenténone. Après apparition d'une coloration jaune orange, on évapore le solvant. Le résidu est chromatographié sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau (éluant : benzène). On cristallise le composé dans l'éthanol (Tableau 25).

20 - ARYL-2 METHYL-7 DIHYDRO-7,7a 5H-THIOPYRANNO [2,3-C] FURANNONE-5

On chauffe à reflux du benzène et sous agitation magnétique 0,005 mole de vinylogue de thioamide et 0,008 mole de lactone. Après apparition d'une coloration jaune foncé, on évapore le solvant. Le résidu est chromatographié sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau (éluant : benzène). On cristallise le composé dans l'éthanol (Tableau 26).

21 - CALCUL DU MOMENT DIPOLAIRE.

Les mesures ont été effectuées sur un dipolmètre type DM01, par application de la méthode de Hedestrand (72). La mesure de la constante diélectrique des solutions benzéniques des composés conduit au moment dipolaire par la relation :

$$\mu^2 = \frac{27 \text{ kt}}{4 \pi N} \frac{1}{\rho_1 (\epsilon_1 + 2)^2} (a_\epsilon - a_n) M$$

$$\text{où } \frac{27 \text{ kt}}{4 \pi N} = 1,443 \cdot 10^{-37} \text{ à } 20^\circ\text{C}$$

ρ_1 est la masse volumique du solvant

ϵ_1 la constante diélectrique du solvant

a_ϵ le coefficient angulaire de la droite $(\epsilon_{12} - \epsilon_1) = f(W_{1-2})$

a_n le coefficient angulaire de la droite $(n_{12}^2 - n_1^2) = f(W_{1-2})$

ϵ_{12} et n_{12} la constante diélectrique et l'indice de réfraction des solutions.

$$W_{12} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad \begin{array}{l} m_1 : \text{masse du solvant} \\ m_2 : \text{masse du soluté} \end{array}$$

Les mesures ont donné les résultats suivants pour l'acétyl-3 phényl-6 2H-thiopyranne (*):

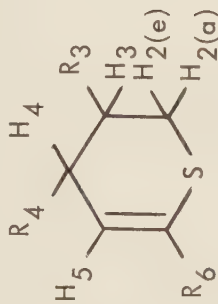
$$(a_\epsilon - a_n) = 1,519$$

$$\mu = 1,74 \text{ Debye.}$$

(*) Nous devons à l'amabilité de D. MENARD l'enregistrement de ces mesures.

Tableau 17

Spectre R.M.N. d'amino-4 aryl-6 dihydro-3,4 2H - thiopyranes substitués



H ₂ α	H ₂ (e)	H ₃	H ₄	R ₄ = N <	H ₅	R ₃	R ₆
	2,38 - 3,78 (multiplet)			R ₄ = pipéridino δ _{CH₂(O)} : 1,40 - 1,80 (multiplet)	5,97 (doublet) J _{H₅-H₄} = 2,8 Hz	R ₃ = CONH ₂ δ _{NH_c} : 8,75 δ _{NH_i} : 5,86	R ₆ = C ₆ H ₅ 7,20 - 7,61 (multiplet)
	2,91 - 4,63 (multiplet)			R ₄ = NH-C ₆ H ₄ -CH ₃ (p) δ _{CH₃} : 2,16 (singulet) δ _{C₆H₄} : 6,55 et 7,55 (2 doublets) Σ J = 8,8 Hz	5,88 (doublet) J _{H₅-H₄} = 2,8 Hz	R ₃ = CONH ₂	R ₆ = (p)-CH ₃ O-C ₆ H ₄ 3,73 (singulet) 6,82 et 7,32 (2 doublets) Σ J = 8,8 Hz
	2,56 - 3,70 (multiplet)			R ₄ = pipéridino δ _{CH₂(o)} : 1,46 - 1,90 (multiplet)	5,89 (doublet) J _{H₅-H₄} = 2,8 Hz	R ₃ = CONH ₂ δ _{NH_c} : 8,92 δ _{NH_i} : 5,68	R ₆ = (p)-CH ₃ O-C ₆ H ₄ 3,78 (singulet) 6,84 et 7,42 (2 doublets) Σ J = 8,7 Hz
	2,49 - 3,79 (multiplet)			R ₄ = pipéridino δ _{CH₂(o)} : 1,49 - 1,92 (multiplet)	6,19 (doublet) J _{H₅-H₄} = 3 Hz	R ₃ = CONH ₂ δ _{NH_c} : 8,94 δ _{NH_i} : 5,52	R ₆ = thiényle 7,03 - 7,46 (multiplet)
	2,84 - 3,10 (multiplet)	3,71 (triplet) J _{H₄-H₃} = 6 Hz		R ₄ = pipéridino δ _{CH₂(o)} : 2,47 - 2,81 (multiplet) δ _{CH₂(m,p)} : 1,26 - 1,60 (multiplet)	6,15 (doublet) J _{H₅-H₄} = 6 Hz	R ₃ = COOC ₂ H ₅ δ _{CH₂} : 4,20 (quartet) δ _{CH₃} : 1,31 (triplet) J _{CH₂-CH₃} = 6,8 Hz	R ₆ = (p)-Br-C ₆ H ₄ 7,32 et 7,48 (2 doublets) Σ J = 9 Hz

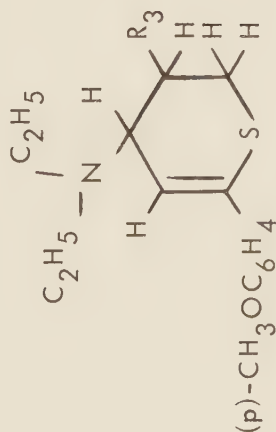
Tableau 17 (suite)

$R_3 = \text{CN}$

$H_2(a)$	$H_2(e)$	H_3	H_4	$R_4 = -N<$	H_5	R_6
2,84 - 3,43 (multiplet)			3,83 (quartet) $J_{H_4-H_3} = 8,8\text{ Hz}$	$R_4 = N(C_2H_5)_2$ $\delta_{CH_2} : 2,67$ (quartet) $\delta_{CH_3} : 1,09$ (triplet) $J_{CH_2-CH_3} : 6,8\text{ Hz}$	5,90 (doublet) $J_{H_5-H_4} = 3,4\text{ Hz}$	$R_6 = (p)\text{-Br } C_6H_4$ 7,31 et 7,44 (2 doublets) $\Sigma J = 9\text{ Hz}$
2,97 - 3,73 (multiplet)				$R_4 = \text{pyrrolidino}$ 1,60 - 1,97 (multiplet) 2,51 - 2,89 (multiplet)	5,92 (doublet) $J_{H_5-H_4} = 4,6\text{ Hz}$	$R_6 = (p)\text{-Br } C_6H_4$ 7,33 et 7,44 (2 doublets) $\Sigma J = 9\text{ Hz}$
3,09 - 3,73 (multiplet)				$R_4 = \text{pipéridino}$ $\delta_{CH_2} : 1,32 - 1,78$ (multiplet) $\delta_{CH_2} : 2,44 - 2,94$ (multiplet) 2(O)	5,93 (doublet) $J_{H_5-H_4} = 3,7\text{ Hz}$	$R_6 = (p)\text{-Br } C_6H_4$ 7,32 et 7,48 (2 doublets) $\Sigma J = 9\text{ Hz}$
3,07 - 3,73 (multiplet)				$R_4 = \text{pyrrolidino}$ 1,65 - 1,94 (multiplet) 2,58 - 2,89 (multiplet)	5,94 (doublet) $J_{H_5-H_4} = 4,6\text{ Hz}$	$R_6 = (p)\text{-Cl } C_6H_4$ 7,29 et 7,40 (2 doublets) $\Sigma J = 9\text{ Hz}$
3,07 - 3,73 (multiplet)				$R_4 = \text{pipéridino}$ $\delta_{CH_2} : 1,39 - 1,82$ (multiplet) $\delta_{CH_2} : 2,49 - 2,81$ (multiplet) 2(o)	5,93 (doublet) $J_{H_5-H_4} = 3,8\text{ Hz}$	$R_6 = (p)\text{-Cl } C_6H_4$ 7,32 et 7,42 (2 doublets) $\Sigma J = 9\text{ Hz}$
2,84 - 3,50 (multiplet)			3,80 (quartet) $J_{H_4-H_3} = 8,8\text{ Hz}$	$R_4 = N(C_2H_5)_2$ $\delta_{CH_2} : 2,66$ (quartet) $\delta_{CH_3} : 1,10$ (triplet) $J_{CH_2-CH_3} : 6,8\text{ Hz}$	5,82 (doublet) $J_{H_5-H_4} = 3,4\text{ Hz}$	$R_6 = (p)\text{-CH}_3O$ 3,78 (singulet) $\Sigma J = 9\text{ Hz}$

Tableau 18

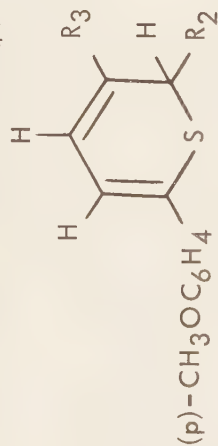
Spectrométrie de masse (intensité relative) de diéthylamino-4 (p)-méthoxyphényl-6 dihydro-3,4
2H-thiopyranes substitués



R ₃	m/e (I %)	
-C≡N	302 (1) ;	249 (17) ; 230 (8) ; 220 (4) ; 216 (100) ; 201 (5) ; 158 (8) ; 151 (14) ;
	145 (16) ;	135 (6) ; 133 (7) ; 121 (4) ; 115 (3) ; 89 (4) ; 77 (5) ; 63 (2) ;
	56 (6) ;	53 (37) ; 52 (28) ; 51 (12) ; 45 (4) ; 44 (4) ; 42 (6) ; 32 (7) ; 28 (34) ; 27 (2) ;
	[t _s °C : 90 ; t _{i.d.} °C : 25.]	
CONH ₂	320 (6) ;	291 (43) ; 274 (2) ; 249 (16) ; 247 (25) ; 230 (3) ; 220 (6) ; 216 (100) ;
	203 (6) ;	201 (5) ; 192 (5) ; 188 (9) ; 187 (10) ; 177 (10) ; 171 (9) ; 160 (11) ;
	158 (11) ;	151 (22) ; 145 (21) ; 136 (4) ; 133 (8) ; 121 (8) ; 115 (10) ; 108 (4) ;
	89 (5) ;	77 (5) ; 73 (11) ; 71 (13) ; 69 (4) ; 58 (4) ; 45 (5) ; 44 (12) ;
	30 (32) ;	29 (14) ; 28 (13) ; 27 (20) ;
	[t _s °C : 90 ; t _{i.d.} °C : 55.]	

Tableau 19

Spectrométrie de masse (intensité relative) de (p)-méthoxyphényl-6,2H-thiopyranes substitués.



R ₂	R ₃	m/e (I%)
H		232 (50) ; 218 (1) ; 203 (100) ; 188 (14) ; 171 (11) ; 160 (13) ; 159 (2) ; 151 (2) ; 128 (5) ; 115 (7) ; 108 (2) ; 89 (3) ; 77 (3) ; 63 (4) ; 45 (3) ; 28 (3) ; [t _s ^o C : 120 ; t _{i,d} ^o C : 50.]
H		246 (35) ; 203 (100) ; 188 (13) ; 171 (3) ; 160 (13) ; 115 (6) ; 89 (2) ; 77 (2) ; 43 (13) ; 28 (2) ; [t _s ^o C : 110 ; t _{i,d} ^o C : 30]
H		247 (53) ; 230 (3) ; 203 (100) ; 188 (14) ; 171 (8) ; 160 (10) ; 156 (2) ; 151 (2) ; 128 (3) ; 115 (6) ; 89 (2) ; 77 (2) ; 63 (2) ; 45 (2) ; 32 (4) ; 28 (14) ; [t _s ^o C : 110 ; t _{i,d} ^o C : 130.]
H		263 (100) ; 246 (33) ; 231 (14) ; 230 (25) ; 229 (26) ; 228 (14) ; 216 (6) ; 214 (9) ; 203 (42) ; 202 (9) ; 196 (18) ; 188 (9) ; 187 (11) ; 171 (23) ; 160 (10) ; 156 (2) ; 151 (12) ; 136 (3) ; 115 (9) ; 89 (5) ; 77 (4) ; 69 (6) ; 60 (6) ; 45 (8) ; 44 (7) ; 34 (10) ; [t _s ^o C : 100 ; t _{i,d} ^o C : 70.]

Tableau 19 (suite)

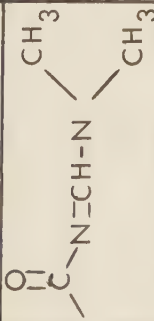
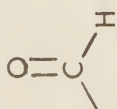
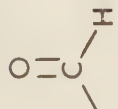
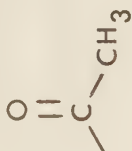
R_2	R_3	m/e (I%)
H		302 (68) ; 231 (5) ; 202 (100) ; 187 (28) ; 169 (7) ; 160 (6) ; 230 (4) ; 171 (4) ; 151 (3) ; 115 (5) ; 99 (6) ; 44 (16) ; 28 (10) ; [$t_s^\circ C$: 100 ; $t_{i,d}^\circ C$: 130.]
H		318 (100) ; 285 (3) ; 274 (3) ; 255 (3) ; 246 (68) ; 231 (29) ; 229 (43) ; 214 (14) ; 202 (17) ; 196 (22) ; 187 (81) ; 171 (11) ; 151 (8) ; 115 (41) ; 108 (4) ; 90 (79) ; 89 (24) ; 77 (3) ; 69 (5) ; 46 (3) ; 45 (13) ; 44 (33) ; 42 (28) ; 30 (9) ; 28 (6) ; [$t_s^\circ C$: 120 ; $t_{i,d}^\circ C$: 130.]
H	$-C \equiv N$	229 (100) ; 228 (43) ; 214 (23) ; 196 (47) ; 186 (12) ; 171 (22) ; 166 (2) ; 159 (3) ; 153 (5) ; 151 (8) ; 141 (3) ; 136 (4) ; 126 (2) ; 122 (4) ; 108 (4) ; 89 (3) ; 77 (3) ; 69 (4) ; 63 (4) ; 54 (3) ; 45 (6) ; 45 (6) ; 28 (4) ; [$t_s^\circ C$: 100 ; $t_{i,d}^\circ C$: 85.]
CH_3		246 (25) ; 231 (24) ; 217 (100) ; 216 (3) ; 203 (5) ; 202 (6) ; 188 (5) ; 174 (6) ; 171 (3) ; 160 (3) ; 151 (2) ; 141 (4) ; 115 (6) ; 89 (3) ; 77 (3) ; 69 (3) ; 63 (4) ; 45 (4) ; [$t_s^\circ C$: 90 ; $t_{i,d}^\circ C$: 30.]
OC_2H_5		276 (10) ; 247 (100) ; 243 (3) ; 232 (17) ; 231 (33) ; 219 (57) ; 217 (4) ; 216 (5) ; 204 (5) ; 203 (23) ; 191 (14) ; 188 (12) ; 176 (12) ; 171 (8) ; 160 (8) ; 158 (6) ; 151 (5) ; 147 (6) ; 145 (3) ; 128 (5) ; 115 (14) ; 108 (3) ; 89 (5) ; 77 (3) ; 69 (2) ; 63 (3) ; 45 (5) ; 32 (5) ; [$t_s^\circ C$: 100 ; $t_{i,d}^\circ C$: 70.]
OC_2H_5		290 (7) ; 260 (4) ; 248 (17) ; 247 (100) ; 246 (17) ; 245 (31) ; 232 (7) ; 219 (53) ; 217 (12) ; 204 (8) ; 203 (44) ; 202 (6) ; 191 (8) ; 189 (3) ; 188 (6) ; 176 (8) ; 171 (3) ; 160 (7) ; 159 (4) ; 151 (5) ; 145 (8) ; 128 (3) ; 115 (12) ; 89 (4) ; 77 (3) ; 69 (3) ; 63 (4) ; 43 (26) ; 31 (8) ; 28 (7) ; [$t_s^\circ C$: 100 ; $t_{i,d}^\circ C$: 80.]

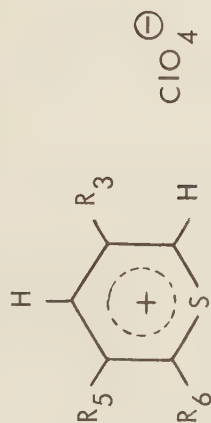
Tableau 20

Spectrométrie de masse (intensité relative)

Composés	m/e (I %)
	248 (63) ; 233 (2) ; 219 (100) ; 203 (12) ; 172 (22) ; 171 (35) ; 187 (3) ; 147 (4) ; 139 (4) ; 134 (5) ; 129 (11) ; 128 (13) ; 127 (9) ; 124 (4) ; 121 (4) ; 115 (6) ; 102 (5) ; 89 (6) ; 77 (8) ; 69 (6) ; 51 (7) ; 45 (14) ; 44 (7) ; 28 (3) ; $t_s^\circ\text{C} : 100$; $t_{i.d.}^\circ\text{C} : 30.$
	216 (100) ; 188 (42) ; 187 (38) ; 160 (14) ; 159 (6) ; 128 (5) ; 127 (11) ; 126 (5) ; 121 (6) ; 116 (8) ; 115 (39) ; 102 (6) ; 89 (6) ; 77 (6) ; 63 (7) ; 51 (6) ; 45 (3) ; 44 (3) ; 39 (4) ; 28 (11) ; $t_s^\circ\text{C} : 100$; $t_{i.d.}^\circ\text{C} : 70.$
	234 (5) ; 233 (14) ; 232 (82) ; 219 (6) ; 218 (16) ; 217 (100) ; 202 (4) ; 189 (13) ; 175 (3) ; 174 (4) ; 147 (4) ; 146 (4) ; 145 (41) ; 130 (2) ; 115 (4) ; 102 (9) ; 89 (3) ; 69 (3) ; 63 (4) ; 45 (2) ; 43 (8) ; 28 (7) ; $t_s^\circ\text{C} : 100$; $t_{i.d.}^\circ\text{C} : 80.$

Tableau 21

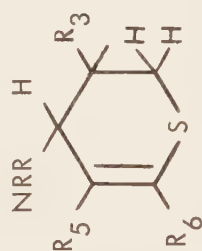
Spectrométrie de masse (intensité relative) de perchlorates de thiopyrylium substitués.



R_3	R_5	R_6	m/e (I %)
CHO	C_6H_5	CH_3S	248 (13) ; 247 (100) ; 234 (61) ; 231 (64) ; 219 (83) ; 216 (56) ;
			203 (29) ; 188 (67) ; 187 (61) ; 181 (33) ; 171 (67) ; 169 (28) ;
			160 (20) ; 159 (16) ; 147 (28) ; 131 (49) ; 127 (30) ; 115 (97) ;
			105 (67) ; 89 (37) ; 85 (42) ; 77 (83) ; $[t_s^\circ C : 120 ; t_{i.d.}^\circ C : 100.]$
$COCH_3$	H	C_6H_5	216 (26) ; 215 (10) ; 202 (11) ; 200 (40) ; 187 (18) ; 173 (100) ;
			171 (19) ; 160 (3) ; 159 (3) ; 129 (24) ; 128 (16) ; 121 (16) ;
			115 (24) ; 77 (18) ; 60 (14) ; 45 (26) ; 44 (57) ; 36 (29) ; $[t_s^\circ C : 110 ; t_{i.d.}^\circ C : 25.]$
$COCH_3$	H	(p)- $CH_3OC_6H_4$	246 (25) ; 245 (3) ; 204 (17) ; 203 (100) ; 188 (16) ; 171 (4) ;
			160 (10) ; 115 (4) ; 100 (5) ; 83 (6) ; 67 (3) ; 44 (4) ;
			43 (3) ; 36 (6) ; 28 (8) ; $[t_s^\circ C : 100 ; t_{i.d.}^\circ C : 110.]$

Tableau 22

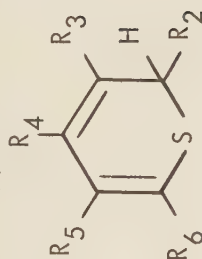
Amino-4 dihydro-3,4 2 H - thiopyranes substitués



R ₃	R ₅	R ₆	NRR	F(°C)	Rdt %	C %		ANALYSE H %		S %	
						Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
CN	H	(p)-BrC ₆ H ₄	-N(C ₂ H ₅) ₂	79-80	56	C ₁₆ H ₁₉ BrN ₂ S	54,66	54,45	5,45	9,13	9,17
CN	H	(p)-BrC ₆ H ₄	-N(CH ₂) ₄	131-133	69	C ₁₆ H ₁₇ BrN ₂ S	55,01	4,90	4,94	9,18	9,29
CN	H	(p)-BrC ₆ H ₄	-N(CH ₂) ₅	110-112	38	C ₁₇ H ₁₉ BrN ₂ S	56,19	5,27	5,43	8,82	8,53
COOC ₂ H ₅	H	(p)-BrC ₆ H ₄	-N(CH ₂) ₅	94-97	44	C ₁₉ H ₂₄ BrNO ₂ S	55,61	5,89	5,98	7,81	7,78
CN	H	(p)-ClC ₆ H ₄	-N(CH ₂) ₄	128-131	28	C ₁₆ H ₁₇ ClN ₂ S	63,04	5,62	5,69	10,52	10,47
CN	H	(p)-ClC ₆ H ₄	-N(CH ₂) ₅	107-111	42	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ S	64,03	6,00	5,94	10,05	10,05
CONH ₂	H	(p)-ClC ₆ H ₄	-N(CH ₂) ₄	160-164	71	C ₁₆ H ₁₉ ClN ₂ OS ₂	59,52	5,93	5,97	9,98	9,81
CN	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	-N(C ₂ H ₅) ₂	70-73	74	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ OS	67,51	7,33	7,13	10,60	10,70
CONH ₂	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	-N(CH ₃) ₂	160-164	34	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	61,81	6,89	6,85	10,96	11,59
CONH ₂	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	-N(C ₂ H ₅) ₂	135-137	56	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	63,71	7,54	7,57	10,00	10,57
CONH ₂	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	-N(CH ₂) ₅	158-160	84	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	65,02	7,27	7,24	9,64	9,99
CONH ₂	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	-NHC ₆ H ₄ CH ₃ -(p)	172-174	65	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	67,76	6,25	6,65	9,04	9,02
CONH ₂	H	C ₄ H ₉ S	-N(CH ₂) ₅	156-159	16	C ₁₅ H ₂₀ NOS ₂	58,40	6,53	6,48	20,79	20,76
CN	C ₆ H ₅	CH ₃ S	-N(CH ₂) ₄ O	111-113	60	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ OS ₂	61,40	6,06	6,03	19,28	19,25
COCH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃ S	-N(CH ₂) ₄ O	118-121	57	C ₁₈ H ₂₃ NOS ₂	61,85	6,63	6,61	18,34	18,37
CONH ₂	C ₆ H ₅	CH ₃ S	-N(CH ₂) ₄ O	145-148 (dec)	80	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₂ S ₂	58,25	6,32	6,51	18,29	18,47

Tableau 23

2H - thiopyrannes substitués



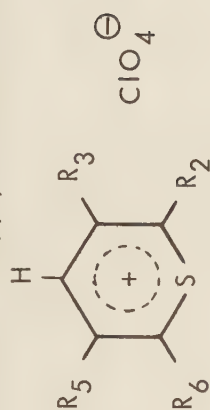
R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	F(°C)	Rdt %	ANALYSE				S %		
							C %		H %				
							Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
H	CN	H	H	C ₆ H ₅	107 – 108	15	C ₁₂ H ₉ NS	72,32	72,39	4,55	4,63	16,09	15,84
H	COCH ₃	H	H	C ₆ H ₅	78 – 79	37	C ₁₃ H ₁₂ O S	72,18	71,95	5,59	5,48	14,82	14,90
H	CN	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	133 – 134	34	C ₁₈ H ₁₃ NS	78,50	78,50	4,75	4,65	11,65	11,78
H	CN	H	H	(p)-ClC ₆ H ₄	95 – 97	24	C ₁₂ H ₈ ClNS	61,66	61,56	3,45	3,41	13,72	13,68
H	COCH ₃	H	H	(p)-ClC ₆ H ₄	103 – 106	24	C ₁₃ H ₁₁ ClO S	62,26	62,05	4,42	4,40	12,78	12,53
C ₆ H ₅	CHO	H	H	(p)-ClC ₆ H ₄	158 – 160	18	C ₁₈ H ₁₃ ClO S	69,10	69,09			10,25	10,43
H	CN	H	H	(p)-BrC ₆ H ₄	123 – 125	4	C ₁₂ H ₈ BrNS	51,80	51,60	2,89	2,86	11,52	12,38
H	COCH ₃	H	H	(p)-BrC ₆ H ₄	132 – 134	61	C ₁₃ H ₁₁ BrO S	52,88	52,99	3,75	3,58	10,86	10,62
C ₆ H ₅	CHO	H	H	(p)-BrC ₆ H ₄	147 – 149	34	C ₁₈ H ₁₃ BrO S			3,85	3,66	9,04	9,22
H	CN	H	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	125 – 128	21	C ₁₃ H ₁₁ NO S	68,09	68,11	4,83	4,78	13,98	14,22
H	CHO	H	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	90 – 92	20	C ₁₃ H ₁₂ O ₂ S	67,21	67,29	5,20	5,03	13,80	13,75
H	COCH ₃	H	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	102 – 104	27	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S	68,26	68,14	5,72	5,72	13,01	13,13
H	CONH ₂	H	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	197 – 198	69	C ₁₃ H ₁₃ NO ₂ S	63,13	63,07	5,29	5,32	12,96	12,81

Tableau 23 (suite)

R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	F(°C)	Rdt %	ANALYSE					
							C %		H %		S %	
							Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
H	CON-(COCH ₃) ₂	H	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	144-148	55	61,61	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄ S	5,17	5,06	9,67	9,68
H	CON CH-N(CH ₃) ₂	H	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	135-139	70	63,55	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	6,00	5,92	10,60	10,59
H	COOCH ₃	H	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	120-121	31	64,09	C ₁₄ H ₁₄ O ₃ S	5,37	5,17	12,22	12,29
H	COOC ₂ H ₅	H	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	69-72	15	65,19	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ S	5,83	5,91	11,60	11,88
H	CS NH ₂	H	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	180-183	66	59,28	C ₁₃ H ₁₃ NOS ₂	4,97	4,96	24,35	24,42
H	CSN CH-N(CH ₃) ₂	H	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	138-140	75	60,34	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ OS ₂	5,69	5,92	20,14	19,99
CH ₃	CHO	H	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	80	45	68,26	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S	5,72	5,54	13,02	13,05
C ₆ H ₅	CHO	H	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	115-117	20	73,99	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ S	5,22	5,25	10,39	10,87
OC ₂ H ₅	CN	H	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	104-107	56	65,91	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂ S	5,53	5,38	11,73	12,36
OC ₂ H ₅	CHO	H	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	86-89	91	65,19	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ S	5,83	5,94	11,60	11,58
OC ₂ H ₅	COCH ₃	H	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	106-110	53	66,18	C ₁₆ H ₁₈ O ₃ S	6,25	6,46	11,04	11,28
SC ₂ H ₅	COCH ₃	H	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	128-130	37	66,18	C ₁₆ H ₁₈ O ₂ S ₂	5,92	5,78	20,92	21,07
H	CHO	H	C ₆ H ₅	CH ₃ S	110-111	73	62,86	C ₁₃ H ₁₂ OS ₂	4,87	4,86	25,82	25,66

Tableau 24

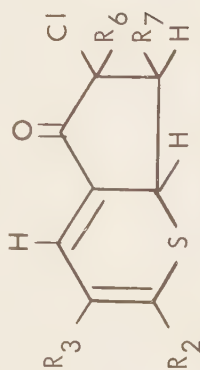
Perchlorates de thiopyrylium substitués



R ₂	R ₃	R ₅	R ₆	F (°C)	Rdt %	ANALYSE				S %	
						C %		H %		Tr.	
						Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
H	CN	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	183-187	70	C ₁₃ H ₁₀ ClNO ₅ S	47,63	3,07	2,97	9,78	9,35
H	CHO	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	177-180	94	C ₁₃ H ₁₁ ClO ₆ S	47,20	3,35	3,40	9,69	9,60
H	COCH ₃	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	172-174	94	C ₁₄ H ₁₃ ClO ₆ S	48,76	3,80	3,75	9,30	9,13
H	CONH ₂	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	230-232	80	C ₁₃ H ₁₂ ClNO ₆ S	45,15	3,49	3,53	9,27	9,46
H	CON=CH-N(CH ₃) ₂	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	224-228	94	C ₁₆ H ₁₇ ClN ₂ O ₆ S	47,94	4,27	4,27	7,99	8,30
H	CSNH ₂	H	(p)-CH ₃ OC ₆ H ₄	193-195	92	C ₁₃ H ₁₂ ClNO ₅ S ₂	43,15	3,34	3,39	17,72	17,45
H	CHO	C ₆ H ₅	CH ₃ S	180-181	68	C ₁₃ H ₁₁ ClO ₅ S ₂	45,01	3,19	3,28	18,49	18,26
H	COCH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃ S	153-155	41	C ₁₄ H ₁₈ ClO ₅ S ₂	45,60	3,63	3,66	17,77	17,64

Tableau 25

Tétrahydro 5, 6, 7, 7a cyclopenta [b] thiopyranones-5 substituées



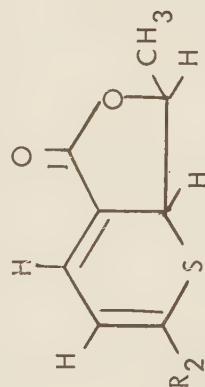
R ₂	R ₃	R ₆	R ₇	F° C	Rdt %	Analyses			
						Calc. % : C	Calc. % : H	Calc. % : S	Calc. % : O
CH ₃ S	C ₆ H ₅	CH ₃	H	90 - 92	46	C ₁₆ H ₁₅ ClO ₅ S ₂	59,52	4,68	19,86
						Tr. % :	59,61	4,64	19,07
CH ₃ S	C ₆ H ₅	H	CH ₃	128 - 134	46	C ₁₆ H ₁₅ ClO ₅ S ₂	59,52	4,68	19,86
						Tr. % :	59,48	4,55	19,57
C ₆ H ₅	H	CH ₃	H	119 - 121	33	C ₁₅ H ₁₃ ClO ₅ S	65,09	4,73	11,58
						Tr. % :	64,85	4,70	11,46
(p)-BrC ₆ H ₄	H	CH ₃	H	150	8	C ₁₅ H ₁₂ BrClO ₅ S	50,65	3,40	9,01
						Tr. % :	50,86	3,47	8,85
(p)-BrC ₆ H ₄	H	CH ₃	CH ₃	135 - 138	32	C ₁₆ H ₁₄ BrClO ₅ S	51,97	3,82	8,67
						Tr. % :	51,92	3,81	8,88
(p)-ClC ₆ H ₄	H	CH ₃	H	130	64	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ O ₅ S	57,88	3,88	10,30
						Tr. % :	57,81	3,88	10,16
(p)-ClC ₆ H ₄	H	CH ₃	CH ₃	129 - 133	36	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ O ₅ S	59,08	4,33	9,85
						Tr. % :	58,92	4,36	10,08
(p)-CH ₃ C ₆ H ₄	H	CH ₃	H	122 - 125	35	C ₁₆ H ₁₅ ClO ₅ S	66,07	5,20	11,03
						Tr. % :	66,08	5,38	11,20
(p)-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	140 - 142	55	C ₁₆ H ₁₅ ClO ₅ S	66,07	5,20	11,03
						Tr. % :	66,14	5,26	10,78

Tableau 25 (suite)

R ₂	R ₃	R ₆	R ₇	F °C	Rdt %	Analyses			
(p)-CH ₃ O C ₆ H ₄	H	CH ₃	H	121 - 123	52	C ₁₆ H ₁₅ ClO ₂ S	Calc. % : C	62,63	H 4,93 S 10,45
							Tr. % :	62,62	4,72 10,38
(p)-CH ₃ O C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	93 - 97	8	C ₁₆ H ₁₅ ClO ₂ S	Calc. % : C	62,63	H 4,93 S 10,45
							Tr. % :	62,44	5,00 10,30
(p)-CH ₃ O C ₆ H ₄	H	CH ₃	CH ₃	116 - 120 130 - 132	56	C ₁₇ H ₁₇ ClO ₂ S	Calc. % : C	63,64	H 5,34 S 9,99
							Tr. % :	63,69	5,24 10,21
thiényle	H	CH ₃	H	115 - 118	21	C ₁₃ H ₁₁ ClO ₂ S ₂	Calc. % : C	55,21	H 3,92 S 22,68
							Tr. % :	55,14	3,95 22,81

Tableau 26

aryl-2 méthyl-7 dihydro-7,7a 5H - thiopyranno [2,3-C] furannones-5

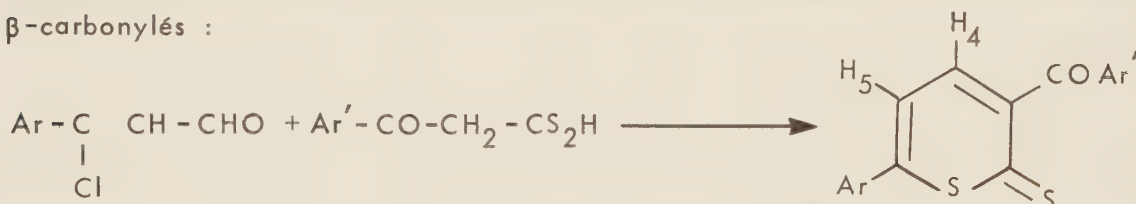


R ₂	F °C	Rdt %	Analyses			
(p)-Cl C ₆ H ₄	146 - 148	48	C ₁₄ H ₁₁ ClO ₂ S	Calc. % : C	60,32	H 3,98 S 11,50
				Tr. % :	60,29	4,06 11,44
(p)-CH ₃ O C ₆ H ₄	119 - 121	66	C ₁₅ H ₁₄ O ₃ S	Calc. % : C	65,67	H 5,14 S 11,69
				Tr. % :	65,51	5,13 11,60

CONCLUSION

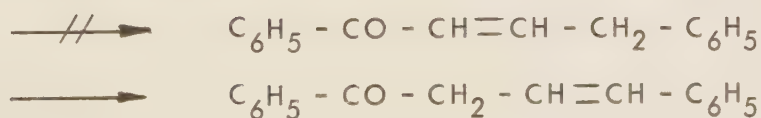
Nous avons tout d'abord apporté la première confirmation de structure des acyl-3 2H-thiopyrannones préparées antérieurement au Laboratoire.

Nous avons ensuite mis au point une méthode d'accès aux acyl-3 2H-thiopyrannethiones-2 en faisant réagir les β -chlorovinylaldéhydes sur les dithioacides β -carbonylés :

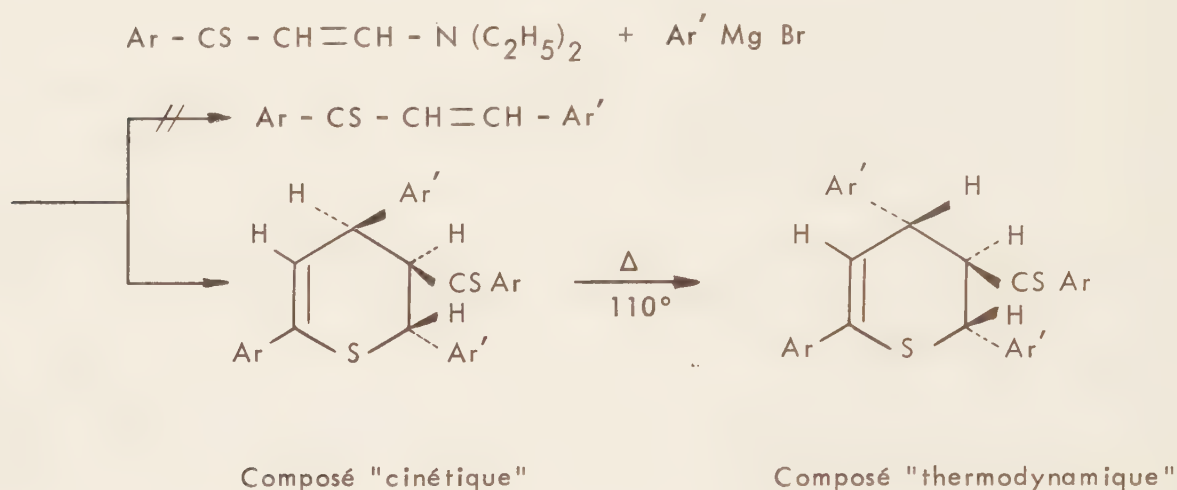


En RMN, la différence de déplacements chimiques entre les protons H_4 et H_5 est très faible. La préparation d'échantillons deutériés en position 5 a permis d'attribuer les signaux du côté des champs forts aux protons dans cette position et les signaux plus déplacés vers les champs faibles aux protons en position 4.

Lors de la préparation des composés désirés, nous avons constaté accessoirement l'impossibilité d'isoler la diphényl-1,4 butène-2 one-1. Les essais de préparation ont fourni la trans-diphényl-1,4 butène-3 one-1 marquant la prédilection du pont éthylénique à se conjuguer avec le noyau aromatique de préférence au groupement cétonique



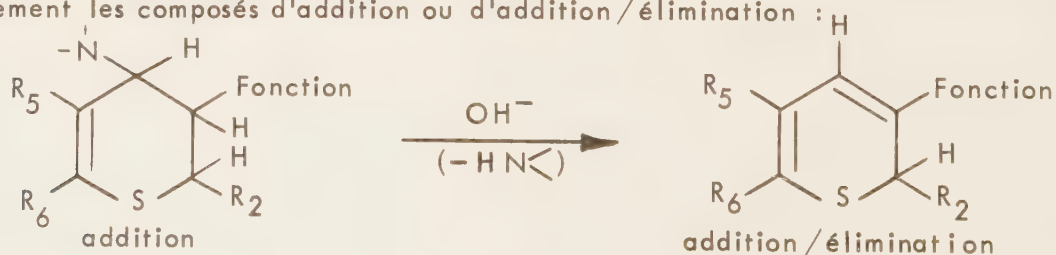
La réaction du bromure de phénylmagnésium sur les vinylogues de thioamides ne conduit pas aux thiochalcones attendues mais aux dimères cyclisés tétrahydrothiopyranniques. Nous avons montré par spectrométrie de masse et par spectrométrie de RMN appuyée sur la deutériation d'échantillons que le sens de cette autocondensation est inverse de celui de l'acroléine. Les calculs de perturbations, tenant explicitement compte des intégrales de recouvrement, calculs effectués par N'Guyen Trong Anh, confirment le sens observé.



Le composé isolé semble correspondre au produit cinétique d'addition. Le chauffage vers 110°C transforme ce dernier en produit thermodynamique. La nouvelle structure est l'épimère de la précédente au niveau du carbone 4 : elle correspond à un moindre encombrement disposant les groupements aromatiques liés à deux carbones voisins du cycle en trans l'un par rapport à l'autre.



Les diénophiles linéaires réagissent sur les vinylogues de thioamides (et de dithiocarbamates). A la température d'ébullition du benzène, nous obtenons sélectivement les composés d'addition ou d'addition/élimination :



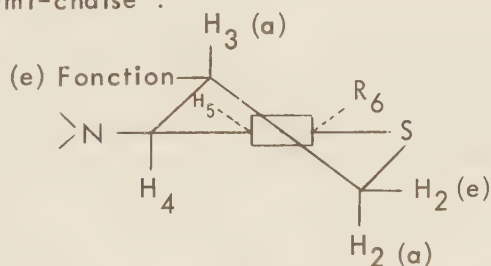
Dans le cas précis de l'acrylamide (Fonction = CONH_2), nous obtenons les composés d'addition quels que soient les vinylogues de thioamides ($\text{NaOH } 10\% \longrightarrow$ élimination). Dans le cas de la p-bromophénylaminopropénethione ($\text{R}_6 = \text{p-BrC}_6\text{H}_4$), nous isolons les composés d'addition quels que soient les diénophiles.

Les autres diénophiles du type acrylique fournissent, à la température d'ébullition du benzène, les composés d'addition/élimination ; à plus basse température, il semble toutefois possible d'isoler les composés de simple addition.

Lors de l'addition de l'acrylonitrile (constantes k de l'ordre de $0,01\text{--}0,02 \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$) les vitesses semblent peu varier avec la nature des substituants en para du groupement aromatique des vinylogues de thioamides ; toutefois, elles sont plus lentes avec les vinylogues comportant une arylamine.

On peut retenir comme règle du sens de l'addition (non nécessairement comme explication) que celle-ci a lieu conformément à la polarisation des réactifs. Le sens observé est conforme aux résultats des calculs effectués par N'Guessan au Laboratoire. La théorie des perturbations de Klopman fait apparaître que les énergies d'interaction entre le diène et le diénophile sont favorisées de $0,23$ à $0,38 \text{ kcal/mole}^{-1}$ dans le sens observé par rapport au sens inverse.

La RMN montre que les dihydrothiopyranes adoptent préférentiellement la conformation demi-chaise :



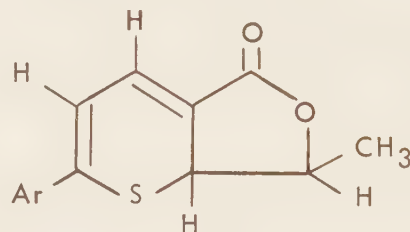
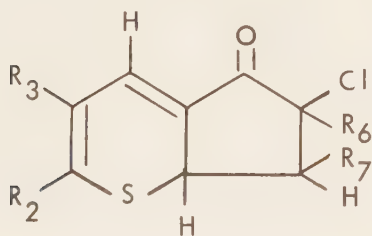
De nombreuses réactions chimiques ont été effectuées sur les composés précédents portant sur les positions 2 et 3 des cycles. On voit que les 2H-thiopyranes en particulier sont des intermédiaires de synthèse intéressants grâce à la réactivité de leurs groupements fonctionnels en position 3.

Les spectres de masse des dihydro-3,4 2H-thiopyrannes, des 2H-thiopyrannes et des perchlorates de thiopyrylium ont été étudiés. La formule brute de certains ions intermédiaires nous a suggéré de les identifier (aux états électroniques près) à des structures stables.

Nous avons vérifié en particulier que les dihydrothiopyrannes et les vinylogues de thioamides avaient des chemins de fragmentation communs. De même, la fragmentation de 2H-thiopyrannones-2 et d'acétyl-2 thiophènes recouvre partiellement celle de 2H-thiopyrannes et fait penser que le bombardement de ces derniers engendre les deux premiers.



Enfin, nous avons généralisé la réaction de cycloaddition du type Diels-Alder en opposant les vinylogues de thioamides (ou de dithiocarbamates) à quelques diénophiles cycliques : N-phényl maleimide, cyclopenténones α -chlorées, γ -lactone. Nous avons ainsi isolé des composés de structure bicyclique :



■■■■■■■■

METHODES DE MESURE

.....

Mesure de constantes physiques

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un microscope à platine chauffante KOFLER, microscope RCH (C. REICHERT). Les indices de réfraction sont mesurés sur un réfractomètre d'ABBE.

Chromatographies

Les chromatographies ont été effectuées sur colonne d'alumine PROLABO neutre désactivée par 5 % d'eau ou sur gel de silice HOPKIN et WILLIAMS LTD.

Spectres I.R.

Les spectres I.R. ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM 200 ou BECKMAN I.R. 18A. Les mesures sont faites sur les substances soit dispersées dans le bromure de potassium soit en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Mesure de moments dipolaires

Les constantes diélectriques des solutions benzéniques étudiées sont mesurées avec un dipolmètre WTW DM/01 utilisant une fréquence fixée de 2 MHz. La cellule de mesure DFL₁ a été étalonnée à l'aide de divers solvants très purs et séchés sur tamis 4 Å. A partir des droites d'étalonnage, on a déterminé la constante de la cellule soit $\alpha_\epsilon = \frac{d\epsilon}{dD}$ (D = indication du condensateur variable)

$$\alpha_\epsilon (\text{DFL}_1) = 4,105 \cdot 10^{-4}$$

Spectres de masse (*)

Les spectres de masse ont été enregistrés au moyen d'un appareil VARIAN MAT/311 à double focalisation du Centre Régional de Mesures Physiques pour la Chimie de l'Ouest. Energie d'ionisation 70 ev. Courant électronique 300 μ A. Pouvoir de résolution 2600. Les masses ont été étalonnées au moyen d'un échantillon de PKF.

Spectres de RMN

Les spectres ont été enregistrés sur spectrographes VARIAN A 60 A et XL 100 du Groupement Régional des Mesures Physiques pour la Chimie de l'Ouest. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million ($\pm 0,01 \cdot 10^{-6}$) par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne. Les constantes de couplage sont exprimées en hertz (Hz). Les solvants utilisés sont le deutériochloroforme ou le diméthylsulfoxyde deutérié pour les spectres enregistrés à 40°C et le tétrachlo-

(*) Les auteurs remercient M. GUENOT pour l'enregistrement de ces spectres.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. CLESSE et H. QUINIOU.— C.R. Acad. Sci., sér. C, 1969, 268, 637.
- (2) D. LEAVER, D.M. Mc KINNON et W.A.H. ROBERTSON.— J. Chem. Soc., 1965, p. 32.
- (3) S. SCHEITHAUER et R. MAYER.— Z. Chem., 1969, 9 (2), 59.
- (4) K. GEWALD.— J. Prakt. chem., 1966, 31, 205.
- (5) F.K. SPLINTER et H. AROLD.— J. Prakt. chem., 1968, 38, 142.
- (6) F. CLESSE, J.P. PRADERE et H. QUINIOU.— Bull. Soc. chim., 1973, p. 586.
- (7) J.P. PRADERE, A. GUENEC, G. DUGUAY, J.P. GUEMAS et H. QUINIOU.— C.R. Acad. Sci., Ser. C, 1969, 269, 929.
- (8) A. THUILLIER et J. VIALLE.— Bull. Soc. chim., 1959, p. 1398.
- (9) A. THUILLIER et J. VIALLE.— Bull. Soc. chim., 1962, p. 2182, 2187, 2194.
- (10) D. MOLHO et M. GIRAUD.— Bull. Soc. chim., 1968, p. 2603.
- (11) VO QUANG YEN.— Ann. Chim., 1962, 7, 785.
- (12) A. VILSMEIER et A. HAACK.— Ber., 1927, 60, 119.
- (13) M. SAQUET et A. THUILLIER.— Bull. Soc. chim., 1967, p. 2841.
- (14) G. DUGUAY.— Communication personnelle.
- (15) G.J. MARTIN, M.T. QUEMENEUR, M.L. MARTIN.— Org. Mag. Res., 1969, p. 191.
- (16) N.K. KOTCHETKOV, A. KHORLIN, M. KARPEISKII.— Zh. obshch. Khim., 1956, 26, 595.
- (17) A.E. POHLAND et W. BENSON.— Chem. Rev., 1966, 66, 161.
- (18) G.J. MARTIN.— Ann. Chim., 1959, 13, 541.
- (19) T. CUVIGNY et M. NORMANT.— Bull. Soc. chim., 1960, p. 515.
- (20) A. PADWA, D. CUMRINE, R. HARTMAN, R. LAYTON.— J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 4435.
- (21) G. WIELAND et R. STENZL.— Ber. 1907, 40, 4825.
- (22) H. QUINIOU et N. LOZAC'H.— Bull. Soc. chim., 1958, p. 517.

- (23) John WILEY and SONS.— Organic Synthèses, Collective Volume III, 1955, p. 590.
- (24) C. PASCUAL, J. MEIER et W. SIMON.— *Helv. chim. Acta*, 1966, 49, 164.
- (25) S. TOBEY.— *J. org. Chem.*, 1969, 34, 1281.
- (26) U.E. MATTER, C. PASCUAL, E. PRETSCH, A. PROSS, W. SIMON et S. STERNHELL.— *Tetrahedron*, 1969, 25, 691.
- (27) T. SCHAEFER.— *Canad. J. Chem.*, 1962, 40, 1678.
- (28) M. DAGONEAU, J.F. HEMIDY, D. CORNET et J. VIALLE.— *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3003.
- (29) E.J. COREY, E.M. PHILBIN et J.S. WEELER.— *Tetrahedron Letters*, 1961, 13, 429.
- (30) J.W. CLARK-LEWIS et L.M. JACKMAN.— *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 165.
- (31) G. DESIMONI, A. GAMBA, P.P. RIGHETTI et G. TACCONI.— *Gazz. chim. ital.*, 1971, 101, 899.
- (32) Y.T. N'GUESSAN.— Communication personnelle.
- (33) G.KLOPMAN.— *J. amer. chem. Soc.*, 1968, 90, 223.
- (34) J.C. MESLIN et H. QUINIOU.— *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 1971, 273, 148.
- (35) J.C. MESLIN et H. QUINIOU.— *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 2517.
- (36) J.P. PRADERE et H. QUINIOU.— *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 1972, 275, 677.
- (37) J.P. PRADERE et H. QUINIOU.— *Ann. Chim. (Italie)*, 1973, 63, 563.
- (38) H. QUINIOU et N. LOZAC'H.— *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 450.
- (39) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.— *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 1699.
- (40) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.— *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 127.
- (41) Y.T. N'GUESSAN.— Thèse 3e cycle, Nantes, 1971.
- (42) G. DUGUAY et H. QUINIOU.— *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 1918.
- (43) K. KAMIENSKA-TRELA, U. DABROWSKA et J. DABROWSKI.— *Bull. de l'Acad. Polonaise des Sci., série des Sciences Chimiques* 1971, XIX (9), 549.
- (44) E.J. SMUTNY, W. TURNER, E.D. MORGAN et R. ROBINSON.— *Tetrahedron*, 1967, 23, 3785.
- (45) R. KALISH, A.E. SMITH et E.J. SMUTNY.— *Tetrahedron Letters*, 1971, 24, 2241.
- (46) J. SAUER.— *Angew. Chem. int. Ed.*, 1967, 6, 16.
- (47) R.B. WOODWARD et R. HOFFMANN.— *Angew. Chem. int. Ed.*, 1969, p. 781.
- (48) Y.T. N'GUESSAN.— Thèse d'Etat, Nantes, 1974.
- (49) J.A. BOERMA, N.H. NILSSON et A. SENNING.— *Tetrahedron*, 1974, 30, 2735.

- (50) J.D. CONNOLY et R. Mc CRINDLE.— Chem. and Ind., 1965, p. 379.
- (51) L.F. FIESER et M. FIESER.— Reagent for organic synthesis, J. Wiley and Sons, Inc., éditeur, 1967.
- (52) J. CARRETTO et M. SIMALTY.— Bull. Soc. chim., 1972, p. 2312.
- (53) I. DEGANI, R. FOCHI et C. VINCENZI.— Gazz. chim. ital., 1964, 94, 203.
- (54) I. DEGANI et C. VINCENZI.— Boll. sci. Fac. Chim. industr. Bologna, 1967, 25, 51.
- (55) A. RELIQUET et F. CLESSE.— C.R. Acad. Sci., Ser. C, 1971, 273, 1374.
- (56) F. BOCUZZI, I. DEGANI et R. FOCHI.— Ann. Chim. (Italie), 1972, 62, 528.
- (57) J. DEGANI, R. FOCHI et G. SPUNTA.— Ann. Chim. (Italie), 1973, 63, 527.
- (58) N'GUYEN KIM SON, R. PINEL et Y. MOLLIER.— Bull. Soc. chim., 1974, p. 1356.
- (59) H. WEINDINGER et H. EILINGSFELD.— Belg. Patent 629972 (1963) ; German Patent Application (DOS) 23.3.1962 (to Badische Anilin und Soda Fabrik A G).
- (60) J.C. MESLIN.— Thèse d'Etat, Nantes, 1974.
- (61) H. J. JAKOBSEN, S.O. LAWESSON, J.T.B. MARSHALL, G. SCHROLL et D.H. WILLIAMS.— J. chem. Soc., 1966, p. 940.
- (62) F.C.V. LARSSON, S.O. LAWESSON, J. MOLLER et G. SCHROLL.— Acta chem. scand., 1973, 27, 747.
- (63) J.L. HOLMES et F. BENOIT.— Org. Mass. Spectrom., 1971, 5, 525.
- (64) A.M. DUFFIELD, C. DJERASSI et A.T. BALABAN.— Org. Mass. Spectrom., 1971, 5, 87.
- (65) G.J. MARTIN, C. RABILLER et G. MABON.— Tetrahedron, 1972, 28, 4027.
- (66) G.J. MARTIN, C. RABILLER et G. MABON.— Bull. Soc. chim., 1973, p. 3462.
- (67) G. HAJDUKOVIC et M.L. MARTIN.— J. of Mol. Structure, 1974, 20, 105.
- (68) V.J. THIELE, R. TISCHBEIN et E. COSSOW.— Ann. Chem., 1901, 319, 192.
- (69) H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. SCHÖN et G. STOPP.— Ann. Chem., 1961, 1, 641
- (70) H. MEERWEIN.— Organic Synthèses, 1966, 46, 113.
- (71) A. VOGEL.— Pratical Organic chemistry, 3^e édition, Longmans, 1962, p. 372.
- (72) G.J. MARTIN et M.L. MARTIN.— Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire, Ed. Azoulay, Paris, 1971, p. 57.
- (73) S. STERNHELL.— Quart. Rev., 1969, 23, 236.
- (74) G. HEDESTRAND.— Zeitschr. Physical Chemic., (B), 1929, 2, 428.

■■■■■■■■■■

INDEX

C ₈ H ₁₀ O ₅	Acétyl-3 méthyl-6 2H-thiopyranne.....	75
C ₉ H ₇ D ₃ O ₂	(méthyl [D])(p)-méthoxyphénylcétone.....	14, 15, 29
C ₁₀ H ₇ D ₅ O ₃	(p)-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 -[D-4] thione-3	14, 15, 29
C ₁₀ H ₈ ClD ₅ O ₅ S ₂	Perchlorate de (p)-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 -[D-4] yllum.....	14, 15, 30
C ₁₂ H ₈ BrNS	(p)-bromophényl-6 cyano-3 2H-thiopyranne	77, 137
C ₁₂ H ₈ ClNS	(p)-chlorophényl-6 cyano-3 2H-thiopyranne	76, 137
C ₁₂ H ₈ O ₂ S	Formyl-5 phényl-3 2H-thiopyrannone-2	68, 84, 103, 106, 123, 124, 134
C ₁₂ H ₉ ClOS	Chloro-5 formyl-3 phényl-6 2H-thiopyranne	75
C ₁₂ H ₉ NS	Cyano-3 phényl-6 2H-thiopyranne.....	75, 137
C ₁₂ H ₁₃ D ₂ O ₂ S ₂	Bis (méthylthio)-3,3 (p)-méthoxyphényl-1 propène-2 -[D-2] one-1	14, 15, 29
C ₁₃ H ₉ ClD ₅ NO ₅ S	Perchlorate de cyano-3 (p)-méthoxyphényl-6 thiopyrylium [D-5]	67
C ₁₃ H ₁₀ ClNO ₅ S	Perchlorate de cyano-3 (p)-méthoxyphényl-6 thiopyrylium	73, 139
C ₁₃ H ₁₀ D ₂ NO ₅	Cyano-3 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne [D-5]	63
C ₁₃ H ₁₁ BrOS	Acétyl-3 (p)-bromophényl-6 2H-thiopyranne.....	77, 137
C ₁₃ H ₁₁ ClOS	Acétyl-3 (p)-chlorophényl-6 2H-thiopyranne	76, 137
C ₁₃ H ₁₁ ClO ₅ S ₂	Chloro-6 méthyl-6 thiényl-2' : 2 tétrahydro 5,6,7,7a cyclopenta [b] thiopyrannone-5	118, 119, 141
C ₁₃ H ₁₁ ClO ₅ S ₂	Perchlorate de formyl-3 méthylthio-6 phényl-5 thiopyrylium	62, 68, 83, 85, 123, 139
C ₁₃ H ₁₁ ClO ₆ S	Perchlorate de formyl-3 (p)-méthoxyphényl-6 thiopyrylium	82, 85, 139
C ₁₃ H ₁₁ NOS	Cyano-3 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne	72, 73, 77, 99, 101, 102, 124, 137
C ₁₃ H ₁₂ ClNO ₅ S ₂	Perchlorate de (p)-méthoxyphényl-6 thiopyryliumthiocarboxamide-3.....	73, 83, 139
C ₁₃ H ₁₂ ClNO ₆ S	Perchlorate de (p)-méthoxyphényl-6 thiopyryliumcarboxamide-3	70, 71, 82, 85, 139
C ₁₃ H ₁₂ O ₅	Acétyl-3 phényl-6 2H-thiopyranne.....	63, 64, 65, 76, 105, 107, 128, 137
C ₁₃ H ₁₂ O ₂ S	Formyl-3 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne.....	78, 86, 93, 94, 132, 137
C ₁₃ H ₁₂ O ₅ S ₂	Formyl-3 méthylthio-6 phényl-5 2H-thiopyranne.....	75, 86, 103, 104, 138
C ₁₃ H ₁₃ NO ₅ S ₂	(p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannethiocarboxamide-3.....	72, 73, 80, 93, 94, 97, 99, 100, 101, 124, 138
C ₁₃ H ₁₃ NO ₂ S	(p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannecarboxamide-3	62, 70, 71, 80, 86, 93, 94, 97, 98, 99, 100, 132, 137
C ₁₄ H ₁₁ ClO ₂ S	(p)-chlorophényl-2 méthyl-7 dihydro-7a 5H-thiopyranne [2,3-C] furannone-5	120, 141
C ₁₄ H ₁₁ D ₂ O ₂ S ₂	Acétyl-3 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne [D-5] thione-2	14, 15
C ₁₄ H ₁₂ O ₂ S ₂	Acétyl-3 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannethione-2	67, 69, 123

$C_{14}H_{13}ClO_6S$	Perchlorate d'acétyl-3 (p)-méthoxyphényl-6 thiopyrylium.....	67, 68, 69, 82, 85, 139
$C_{14}H_{13}I_3O_2S$	Triiodure d'acétyl-3 (p)-méthoxyphényl-6 thiopyrylium.....	67, 69, 122
$C_{14}H_{14}O_2S$	Acétyl-3 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne.....	69, 79, 86, 93, 94, 95, 132, 137
	Formyl-3 méthyl-2 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne.....	78, 86, 94, 95, 133, 138
$C_{14}H_{14}O_3S$	Méthoxycarbonyl-3 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne.....	81, 86, 138
$C_{14}H_{18}ClO_5S_2$	Perchlorate d'acétyl-3 méthylthio-6 phényl-5 thiopyrylium.....	83, 139
$C_{14}H_{18}DNOS$	Diéthylamino-3 (p)-méthoxyphényl-1 propène-2 -[D-2] thione-1.....	14, 15, 44, 63
$C_{15}H_{12}BrClOS$	(p)-bromophényl-2 chloro-6 méthyl-6 tétrahydro 5,6,7,7a cyclopenta [b] thiopyrannone-5.....	117, 119, 140
$C_{15}H_{12}Cl_2OS$	Chloro-6 (p)-chlorophényl-2 méthyl-6 tétrahydro 5,6,7,7a cyclopenta [b] thiopyrannone-5.....	117, 119, 140
$C_{15}H_{13}ClOS$	Chloro-6 méthyl-6 phényl-2 tétrahydro 5,6,7,7a cyclopenta [b] thiopyrannone-5.....	117, 119
$C_{15}H_{14}O_3S$	Méthyl-7 (p)-méthoxyphényl-2 dihydro-7,7a 5H-thiopyranne [2,3 - C] furannone-5.....	120, 141
$C_{15}H_{15}NO_2S$	Cyano-3 éthoxy-2 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne.....	73, 78, 138
$C_{15}H_{16}O_3S$	Ethoxycarbonyl-3 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne.....	81, 86, 138
	Ethoxy-2 formyl-3 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne.....	79, 86, 94, 95, 96, 133, 138
$C_{15}H_{20}N_2OS_2$	Pipéridino-4 thiényl-2' : 6 dihydro-3, 4 2H-thiopyrannecarboxamide-3.....	129, 136
$C_{15}H_{20}N_2O_2S$	Diméthylamino-4 (p)-méthoxyphényl-6 dihydro-3, 4 2H-thiopyrannecarboxamide-3.....	74, 85, 136
$C_{16}H_{13}NO_3S$	[(p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannyl-3]-2 6H-thiazine-1,3 thione-6.....	72, 73, 84, 126
$C_{16}H_{13}NO_2S_2$	[(p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannyl-3]-2 6H-thiazine-1,3 one-6.....	72, 73, 84, 126
$C_{16}H_{13}O_2N$	Diphényl-1,4 nitro-1 butadiène-1,3.....	21, 24, 33
$C_{16}H_{14}BrClOS$	(p)-bromophényl-2 chloro-6 diméthyl-6,7 tétrahydro 5,6,7,7a cyclopenta [b] thiopyrannone-5.....	115, 119, 140
$C_{16}H_{14}Cl_2OS$	Chloro-6 (p)-chlorophényl-2 diméthyl-6,7 tétrahydro 5,6,7,7a cyclopenta [b] thiopyrannone-5.....	115, 119, 140
$C_{16}H_{14}O$	Trans-diphényl-1,4 butène-3 one-1.....	13, 19, 20, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 33, 143
$C_{16}H_{15}ClOS$	Chloro-6 méthyl-6 (p)-méthylphényl-2 tétrahydro 5,6,7,7a cyclopenta [b] thiopyrannone-5.....	118, 119, 140
	Chloro-6 méthyl-7 (p)-méthylphényl-2 tétrahydro 5,6,7,7a cyclopenta [b] thiopyrannone-5.....	114, 119, 140
$C_{16}H_{15}ClO_5S_2$	Chloro-6 méthyl-6 méthylthio-2 phényl-3 tétrahydro 5,6,7,7a cyclopenta [b] thiopyrannone-5.....	116, 119, 140
	Chloro-6 méthyl-7 méthylthio-2 phényl-3 tétrahydro 5,6,7,7a cyclopenta [b] thiopyrannone-5.....	114, 119, 140
$C_{16}H_{15}ClO_2S$	Chloro-6 méthyl-6 (p)-méthoxyphényl-2 tétrahydro 5,6,7,7a cyclopenta [b] thiopyrannone-5.....	119, 141
	Chloro-6 méthyl-7 (p)-méthoxyphényl-2 tétrahydro 5,6,7,7a cyclopenta [b] thiopyrannone-5.....	119, 141
$C_{16}H_{17}BrN_2S$	(p)-bromophényl-6 cyano-3 pyrrolidino-4 dihydro-3,4 2H-thiopyranne.....	130, 136
$C_{16}H_{17}ClN_2O_6S$	Perchlorate de N, N-diméthyl N' - [(p)-méthoxyphényl-6 thiopyrylium-3 carbothioyl]formamidine.....	70, 71, 83, 85, 139
$C_{16}H_{17}ClN_2S$	(p)-chlorophényl-6 cyano-3 pyrrolidino-4 dihydro-3,4 2H-thiopyranne.....	130, 136

$C_{16}H_{18}N_2O_5S_2$	N,N-diméthyl N' - [(p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranyl-3 carbothioyl] formamidine	72, 73, 81, 97, 99, 100, 101, 125, 133, 138
$C_{16}H_{18}N_2O_2S$	N,N-diméthyl N' - [(p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranyl-3 carbonyl] formamidine	70, 71, 80, 86, 97, 99, 100, 102, 133, 138
$C_{16}H_{18}O_2S_2$	Acétyl-3 éthylthio-2 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne	68, 69, 79, 123, 138
$C_{16}H_{18}O_3S$	Acétyl-3 éthoxy-2 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne	68, 69, 79, 94, 95, 96, 133, 138
$C_{16}H_{19}BrN_2S$	(p)-bromophényl-6 cyano-3 diéthylamino-4 dihydro-3, 4 2H-thiopyranne	130, 136
$C_{16}H_{19}ClN_2OS_2$	(p)-chlorophényl-6 pyrrolidino-4 dihydro-3, 4 2H-thiopyrannecarboxamide-3	136
$C_{17}H_{16}O_2$	Diphényl-1, 5 pentanedione-1, 5	8, 25
$C_{17}H_{17}ClO_2S$	Chloro-6 diméthyl-6, 7 (p)-méthoxyphényl-2 tétrahydro 5, 6, 7, 7a cyclopenta[b] thiopyrannone-5	116, 119, 141
$C_{17}H_{17}NO_4S$	N,N-diacétylcarbamoyle-3 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne	70, 71, 80, 138
$C_{17}H_{19}BrN_2S$	(p)-bromophényl-6 cyano-3 pipéridino-4 dihydro-3, 4 2H-thiopyranne	59, 130, 136
$C_{17}H_{19}ClN_2S$	(p)-chlorophényl-6 cyano-3 pipéridino-4 dihydro-3, 4 2H-thiopyranne	130, 136
$C_{17}H_{20}N_2OS_2$	Cyano-3 méthylthio-6 morpholino-4 phényl-5 dihydro-3, 4 2H-thiopyranne	136
$C_{17}H_{22}N_2OS$	Cyano-3 diéthylamino-4 (p)-méthoxyphényl-6 dihydro-3, 4 2H-thiopyranne	90, 91, 92, 130, 131, 136
$C_{17}H_{22}N_2O_2S_2$	Méthylthio-6 morpholino-4 phényl-5 dihydro-3, 4 2H-thiopyrannecarboxamide-3	136
$C_{17}H_{24}N_2O_2S$	Diéthylamino-4 (p)-méthoxyphényl-6 dihydro-3, 4 2H-thiopyrannecarboxamide-3	60, 61, 74, 85, 90, 91, 92, 131, 136
$C_{18}H_{10}Br_2OS_2$	(p)-bromobenzoyl-3 (p)-bromophényl-6 2H-thiopyrannethione-2	16, 17, 38
$C_{18}H_{11}BrOS_2$	(p)-bromobenzoyl-3 phényl-6 2H-thiopyrannethione-2	16, 17, 38
$C_{18}H_{11}ClOS_2$	(p)-chlorobenzoyl-3 phényl-6 2H-thiopyrannethione-2	16, 17, 38
$C_{18}H_{12}OS_2$	Benzoyl-3 phényl-6 2H-thiopyrannethione-2	8, 16, 17, 38
$C_{18}H_{12}S_3$	Thiobenzoyl-3 phényl-6 2H-thiopyrannethione-2	8, 25
$C_{18}H_{13}BrOS$	(p)-bromophényl-6 formyl-3 phényl-2 2H-thiopyranne	77, 137
$C_{18}H_{13}ClOS$	(p)-chlorophényl-6 formyl-3 phényl-2 2H-thiopyranne	76, 137
$C_{18}H_{13}NS$	Cyano-3 diphényl-4, 6 2H-thiopyranne	62, 75, 137
$C_{18}H_{22}N_2OS$	Cyano-3 (p)-méthoxyphényl-6 pipéridino-4 dihydro-3, 4 2H-thiopyranne	59
$C_{18}H_{22}N_2S$	Cyano-3 (p)-méthylphényl-6 pipéridino-4 dihydro-3, 4 2H-thiopyranne	59
$C_{18}H_{23}NOS_2$	Acétyl-3 méthylthio-6 morpholino-4 phényl-5 dihydro-3, 4 2H-thiopyranne	136
$C_{18}H_{24}N_2O_2S$	(p)-méthoxyphényl-6 pipéridino-4 dihydro-3, 4 2H-thiopyrannecarboxamide-3	85, 129, 136

$C_{19}H_{13}BrO_2S_2$	(p)-bromobenzoyl-3 (p)-méthylphényl-6 2H-thiopyrannethione-2..... (p)-méthylbenzoyl-3 (p)-bromophényl-6 2H-thiopyrannethione-2.....	16, 17, 38 17, 38
$C_{19}H_{13}DO_2S_2$	(p)-benzoyl-3 (p)-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne [D-5] thione-2.....	14, 15
$C_{19}H_{14}OS_2$	(p)-méthylbenzoyl-3 phényl-6 2H-thiopyrannethione-2.....	16, 17, 38
$C_{19}H_{16}O_2S$	Formyl-3 (p)-méthoxyphényl-6 phényl-2 2H-thiopyranne.....	78, 86, 138
$C_{19}H_{18}OS_2$	[bis(méthylthio)méthylène] -2 diphényl-1, 4 butène-3 one-1.....	22, 23, 24, 34
$C_{19}H_{24}BrNO_2S$	(p)-bromophényl-6 éthoxycarbonyl-3 pipéridino-4 dihydro-3, 4 2H-thiopyranne.....	129, 136
$C_{20}H_{22}N_2O_2S$	(p)-méthoxyphényl-6 (p)-toluidino-4 dihydro-3, 4 2H-thiopyrannecarboxamide-3.....	85, 129, 136
$C_{22}H_{16}BrNO_2S_2$	(p)-bromobenzoyl-5 [(p)-méthoxyphényl-6 thiopyranyl-3] -2 thiazole.....	72, 73, 125
$C_{24}H_{24}N_2O_3S_2$	N-phényl méthylthio-6 phényl-5 dihydro-2, 3 4H-thiopyrannedicarboximide-2, 3.....	109, 127
$C_{32}H_{26}D_2O_2S_2$	Diphényl-2, 4 (p)-méthoxythiobenzoyl-3(p)-méthoxyphényl-6 dihydro-3, 4 2H-thiopyranne [D-3, 5].....	44, 50
$C_{32}H_{28}O_2S_2$	Diphényl-2, 4 (p)-méthoxythiobenzoyl-3(p)-méthoxyphényl-6 dihydro-3, 4 2H-thiopyranne.....	40, 41, 42, 43, 44, 45, 48, 49, 50, 51, 52, 53
$C_{32}H_{28}O_3S$	Diphényl-2, 4 (p)-méthoxybenzoyl-3 (p)-méthoxyphényl-6 dihydro-3, 4 2H-thiopyranne.....	41, 43, 52

